

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA I



TESIS DOCTORAL

**Ensamblaje electrostático de sistemas poliméricos cargados:
fabricación y propiedades**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR


PRESENTADA POR

Eduardo Guzmán Solís

Directores

Francisco Ortega Gómez
Ramón González Rubio

Madrid, 2015



**Universidad Complutense de Madrid
Facultad de Ciencias Químicas
Departamento de Química Física I**

**Ensamblaje Electrostático de Sistemas
Poliméricos Cargados: Fabricación y
Propiedades**

Memoria para optar al Grado de Doctor presentada por:
Eduardo Guzmán Solís

Dirigida por:
Francisco Ortega Gómez
Ramón González Rubio

Madrid, 2009

AGRADECIMIENTOS

Durante el desarrollo de esta Tesis muchas han sido las personas que me han apoyado tanto en el campo científico como desde una perspectiva personal, aportándome ayuda y energía para llevar a buen término el objetivo que me propuse cuando inicie esta aventura, por ello me gustaría expresar mi agradecimiento a todos ellos.

En primer lugar, me gustaría agradecer a mis dos directores Paco y Ramón, o Ramón y Paco (el orden es indiferente), la oportunidad que me dieron de realizar esta Tesis que ahora culmina, por su incondicional apoyo durante los primeros años de travesía del desierto donde los resultados no acompañaban, por saber orientarme en la dirección correcta, por estar siempre disponibles cuando se les requiere, y en definitiva por todos estos años en los que he iniciado mi carrera investigadora a su lado.

No puedo olvidarme que para llegar al final del camino, hay que estar rodeado de un entorno adecuado, algo que sin duda no ha faltado en este caso y me ha permitido llegar al final del reto. Este maravilloso grupo humano es el constituido por gente auténticamente especial, no solo científicamente sino en el nivel personal, por ello me gustaría mostrar mi agradecimiento a Armando por estar siempre ahí, por su apoyo incondicional, por tantas horas compartidas..., a Lauri por todos estos años, por saber escucharme y apoyarme, por mostrarme como con trabajo todo llega..., a Mario por saber darme el empujón definitivo, por su apoyo..., a Laura por creer muchas veces más en mí que yo mismo..., a Lara por saber aportar ilusión renovada..., a Marta por su manera de ser..., a Ruddi por hacerme pasar buenos ratos con sus historias y aventuras..., a José por la ayuda esencial aportada en

estos años..., a Hernán por siempre aportarme una nueva visión..., a Paquito por saber transmitir ilusión..., a Iván por transmitir tranquilidad... Un poco más lejos pero igual de importantes no pueden faltar en estos agradecimientos Ana (y su carácter) por mostrarme siempre su apoyo a lo largo de estos años..., Alberto por sus dotes de conversador y escuchador..., Santi por su capacidad de hacerse preguntas ante todo..., Mónica. Tampoco puedo olvidarme de las incorporaciones más recientes a este gran grupo humano, como son Alma y Elisa, porque seguro que en el final de este camino serán importantes. No puedo dejar de agradecer su apoyo a los visitantes temporales de este grupo humano, dentro de este grupo incluyo a David por su colaboración, por sus ánimos, por su manera de ser..., a Cristina por su visión realista de las cosas..., a Natalia por su apoyo desde Chile..., a Jessica por transmitir entusiasmo..., también dentro de estos miembros temporales me gustaría agradecer a dos personas que han colaborado con esta Tesis durante la realización de su proyecto fin de carrera Noelia y José Luis. A todos os estoy enormemente agradecido y os guardaré siempre en un rincón de mi corazón.

Tampoco puedo dejar de agradecer la acogida, enseñanzas y apoyo del Profesor Diethelm Johannsmann y de la Dra. Johanna Bünsow durante mi estancia en Clausthal-Zellerfeld.

En el comienzo de los agradecimientos mencionaba lo importante del grupo humano que me ha rodeado diariamente durante esta Tesis, pero existen otros tres grupos de personas a los que me gustaría mostrar mi agradecimiento, ninguno de ellos tiene una importancia superior al otro, así que serán mencionaré en orden de proximidad espacio-temporal.

Me gustaría mostrar mi agradecimiento a esos amigos que conocí en mis años de estudiante universitario, por ello me gustaría agradecer a Alex por mostrarme que 20 o 2000 kilómetros de distancia importan poco, por enseñarme que todo en esta vida es una carrera de fondo que no importa como empieza sino como acaba, por su apoyo incondicional, por todas esas tardes-noches de conversación, por todos estos años y por los que vendrán..., a Ariadna por su *halo de bondad*, por saber escuchar, por sus ánimos, por ser capaz de hacerme ver el mundo con otra óptica..., a Álvaro por esa manera de ser tan personal, por su apoyo, a Eva y Miguel por su apoyo y ánimos a lo largo de los años... También me gustaría incluir aquí a Sandra por sus ánimos y apoyo...

También me gustaría expresar mi agradecimiento a ese grupo de incondicionales que tiene su origen hace casi quince años, por ello me gustaría agradecer a Víctor por sus ánimos, por su forma de ser... a Josemi por saber dar siempre una visión realista y seria de las cosas..., a Gonzalo por saber arrancarme una sonrisa buscando dobles sentidos a la vida..., gracias a los tres por todos estos años y por los que vendrán. No puedo olvidarme aquí de otras dos personas que entraron dentro del grupo más tarde como son Tania y Rafa, gracias a los dos por que vuestra manera de ser y vuestros ánimos me han ayudado mucho

a lo largo de esta Tesis. Dentro de este grupo de agradecimientos, quiero incluir a Javi, una persona que el destino hizo que nos abandonará justo al comienzo de esta Tesis pero que siempre irá en mi corazón y que tuvo gran culpa de que yo mismo confiará en mí para emprender este reto, por ello gracias amigo estés donde estés.

No me quiero olvidar tampoco de agradecer su apoyo a ese grupo de gente que forman el Club Atletismo Cuesta del Picadero (Juanki, Alex Goyo, Eli, Mar, Soraya, Iván, Santi, Ana, Alex, Dani...) porque entre los kilómetros, desayunos y aperitivos he compartido con ellos grandes momentos que han permitido abrir mi mente para seguir adelante en mi Tesis.

Y aunque aparezcan los últimos, posiblemente sean los más importantes, quiero mostrar mi agradecimiento a mis padres, Begoña y Gregorio, por haber sido quienes más han confiado en mí, por su apoyo incondicional, por haber aguantado mis momentos más bajos y haber evitado mi caída al abismo, porque sin ellos no sería quien soy ahora... Aquí también tengo que incluir a Sara, mi hermana, por ser mi contrapunto, por su apoyo...

A todos los incluidos y a los que se me hayan podido olvidar, muchas gracias.

A Mis Padres

ÍNDICE

	Página
INTRODUCCIÓN	1
LA IMPORTANCIA DE LA NANOESCALA	1
DEL AUTOENSAMBLAJE AL ENSAMBLAJE DIRECTO	2
ESTRUCTURA Y OBJETIVOS DE LA TESIS	3
BIBLIOGRAFÍA	7
1. SISTEMAS CONSTITUIDOS POR POLIELECTROLITOS: DISOLUCIONES, INTERFASES Y NANOMATERIALES	9
1.1 INTRODUCCIÓN	9
1.2 CORRELACIONES ELECTROSTÁTICAS	11
1.2.1 Teorías de Campo medio	12
1.2.2 Líquidos de iones multivalentes fuertemente correlacionado	14
1.2.3 La correlación induce inversión de cargas	18
1.2.4 Adsorción de multicapas	22
1.3 POLIELECTROLITOS EN DISOLUCIÓN	23
1.3.1 Interacciones entre cadenas cargadas	23
1.3.2 Cadenas de polielectrolitos	24
1.3.3 Disoluciones diluidas de Polielectrolitos	29
1.3.4 Disoluciones semidiluidas de Polielectrolitos	39
1.4 COMPLEJOS INTERPOLIELECTROLITOS (IPEC)	45
1.4.1 Fundamentos Físicos de la Formación de Complejos Interpolielectrolitos	45
1.4.2 Teoría de la complejación de polielectrolitos	46
1.4.3 Complejos solubles en agua	48

1.4.4	Dispersión de complejos altamente agregados	48
1.5	1.5 ADSORCIÓN DE POLIELECTROLITOS EN SUPERFICIES	50
1.5.1	Historia de los modelos de adsorción de polielectrolitos	50
1.5.2	Fallos de los métodos del campo autoconsistente para describir la adsorción de polielectrolitos	51
1.5.3	Capas adsorbidas bidimensionales	52
1.5.4	Capas adsorbidas tridimensionales	56
1.5.5	Efecto de la carga imagen y de las interacciones de corto alcance	60
1.6	MULTICAPAS DE POLIELECTROLITOS	62
1.6.1	Estado del arte	64
1.6.2	El método de ensamblaje capa a capa	66
1.6.3	Adsorción de Poliiiones y sobrecompensación de carga	68
1.6.4	Aplicaciones Potenciales y Sistemas Similares	72
	BIBLIOGRAFÍA	75
2.	METODOLOGÍA E INSTRUMENTACIÓN	83
2.1	REACTIVOS Y MATERIALES	83
2.1.1	Substratos	83
2.1.2	Productos químicos y tratamientos previos	84
2.2	CONSTRUCCIÓN DE LAS PELÍCULAS Y NOMENCLATURA	85
2.2.1	Construcción de las películas	85
2.2.2	Nomenclatura de las multicapas	86
2.3	INSTRUMENTACIÓN	87
2.3.1	Microbalanza de Cristal de Cuarzo (QCM)	87
2.3.2	Elipsometría	104
2.3.3	Reflectividad de Rayos X y de Neutrones	114
2.3.4	Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	122
2.3.5	Miscroscopia de Fuerza Atómica (AFM)	126
2.3.6	Potencial de Superficie (Sonda Kelvin)	129
2.3.7	Potencia Zeta	131
2.3.8	Medidas del ángulo de contacto	133
2.3.9	Medidas del índice de refracción diferencial $(dn/dc)_T$	135
2.3.10	Espectroscopia Ultravioleta-Visible	135
	BIBLIOGRAFÍA	137
3.	ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE POLÍMEROS DE NATURALEZA HIDROFÍLICA SOBRE SUPERFICIES MODELO	141
3.1	MATERIALES Y MÉTODOS	142
3.1.1	Polímeros	142
3.1.2	Superficies modelo	145
3.1.3	Técnicas experimentales	145
3.2	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	146
3.2.1	Estudio de la Cinética de Adsorción	149
3.2.2	Cantidad de materia adsorbida y contenido en agua de las películas	158
3.2.3	Propiedades Mecánicas	168
3.2.4	Fuerza directora de la formación de las películas	173
3.2.5	Resumen general de los comportamientos encontrados	177
3.3	CONCLUSIONES	180

BIBLIOGRAFÍA	181
4. EFECTO DE LA FUERZA IÓNICA EN LA CONSTRUCCIÓN DE MULTICAPAS DE POLIELECTROLITOS	185
4.1 PARTE EXPERIMENTAL	186
4.1.1 Materiales	186
4.1.2 Metodología y Técnicas	188
4.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	191
4.2.1 Multicapas tipo (PDADMAC+PSS) _n	191
4.2.1 Multicapas tipo (PAH+PSS) _n	247
4.3 CONCLUSIONES	255
BIBLIOGRAFÍA	259
5. CONSTRUCCIÓN DE MULTICAPAS DE POLIELECTROLITOS: EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN Y DE LA DENSIDAD DE CARGA	265
5.1 PARTE EXPERIMENTAL	266
5.1.1 Materiales	266
5.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	268
5.2.1 Efecto de la concentración de las disoluciones en multicapas de Homo-polielectrolitos	268
5.2.2 Efecto de la concentración de las disoluciones y la densidad de carga de las cadenas en multicapas de Copolímeros	278
3.4 CONCLUSIONES	317
BIBLIOGRAFÍA	319
6. CONSTRUCCIÓN DE MULTICAPAS ENTRE UN BIOPOLÍMERO Y UN POLÍMERO SINTÉTICO: EFECTO DEL pH	323
6.1 MATERIALES Y MÉTODOS	325
6.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	327
6.2.1 Crecimiento de las Multicapas	327
6.2.2 Contenido de agua en las multicapas	335
6.2.3 Ángulo de contacto	336
6.2.4 Compensación de carga	337
6.2.5 Propiedades mecánicas	341
6.2.6 Cinética de adsorción	342
6.3 CONCLUSIONES	345
BIBLIOGRAFÍA	347
7. RESUMEN, CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	351

INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, la ciencia de materiales se ha desarrollado como un campo interdisciplinar, donde confluyen diversos ámbitos de la ciencia, como son principalmente la química, la física y la biología. Esta variedad de campos implicados se debe al hecho de que el principal objetivo que se persigue es la obtención de materiales con propiedades mejoradas, un ejemplo de ello podría ser la búsqueda de la biocompatibilidad, recurriendo para ello a la construcción de ensamblajes de naturaleza diversa. El estudio de los procesos de formación y propiedades de un tipo particular de ensamblajes, como son las multicapas de polielectrolitos construidas por ensamblaje capa a capa dirigido por interacciones electrostáticas,¹ constituyen el objetivo central de estudio de la presente Tesis.

LA IMPORTANCIA DE LA NANOESCALA

La funcionalidad de cualquier objeto (a cualquier longitud de escala) proviene de la interacción entre sus componentes. En el estudio de sistemas complejos, aparecen nuevas propiedades que no se encontraban para los componentes individuales. Mientras que es trivial que los electrones y núcleos forman átomos, que los átomos forman moléculas o que los monómeros pueden transformarse en polímeros, en la actualidad se está empezando a explorar el potencial de los ensamblajes supramoleculares y de los objetos multifuncionales. Mientras que la naturaleza juega con objetos que se encuentran en escalas que van desde la escala subatómica hasta el tamaño de nuestro planeta, el rango de longitudes de escala accesible para el ser humano es todavía reducido. La naturaleza muestra que la escala en la que se encuentran los organismos vivos es la comprendida entre

la dimensión nanoscópica y la microscópica, siendo a estos niveles en los que actualmente se está investigando tanto desde una aproximación creciente (síntesis química) como desde una aproximación decreciente (miniaturización). La Figura 1 resume la filosofía y la motivación para el trabajo en la síntesis, propiedades y fabricación de materiales complejos nanoorganizados.

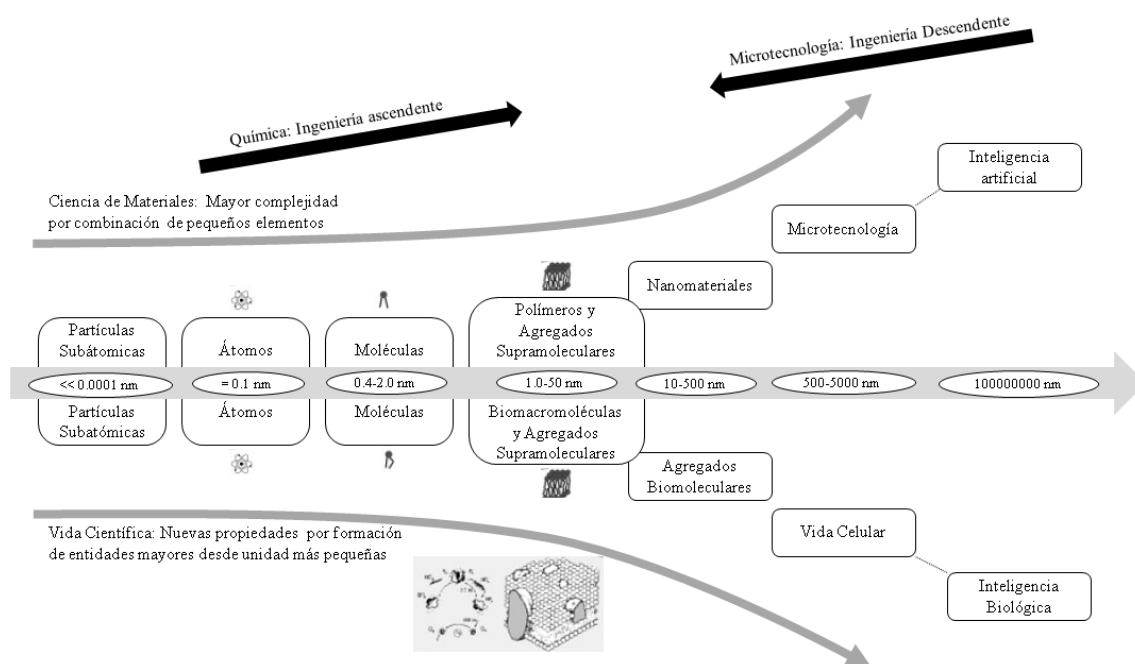


Figura 1 Complejidad como función del tamaño. Adaptado de referencia 1.

DEL AUTOENSAMBLAJE AL ENSAMBLAJE DIRECTO

La Química Supramolecular es la ciencia que estudia la asociación intermolecular dirigida por interacciones múltiples,²⁻⁵ siendo esencial el conocimiento de estas interacciones a la hora de construir ensamblajes en la búsqueda de nuevos materiales.

El ejemplo clásico de un ensamblaje directo es la técnica de Langmuir-Blodgett (LB), donde las moléculas anfifílicas se autoorganizan en la interfase aire-agua y posteriormente se transfieren a un sustrato sólido,⁶⁻⁹ pudiéndose transferir múltiples capas al sólido por empleo de esta técnica.¹⁰ A pesar de la belleza de la aproximación, la realización de una arquitectura supramolecular supone una difícil tarea, poniendo limitaciones a la aplicabilidad de la técnica. Una de las principales limitaciones existentes es que las multicapas que se obtienen son estructuras de no equilibrio. Entre otras razones, esto se debe al hecho de que la interfase acuosa, utilizada para el ensamblaje y autoorganización de cada monocapa, no se encuentra presente en la multicapa. Además tanto la existencia de interacciones inducidas por el sustrato como las interacciones intermoleculares que se generan entre las distintas moléculas adsorbidas, provocan la

aparición de cambios estructurales con respecto a los sistemas originales y la ausencia de estabilidad de este tipo de sistemas.

Otro tipo de ensamblajes es el que constituye la adsorción directa de materiales en disolución sobre la superficie de un sólido. La fenomenología que se produce es distinta al caso de las películas LB, tal y como mostraron los experimentos de síntesis de péptidos en estado sólido realizados por Merrifield,¹¹ siendo confirmado este hecho, posteriormente, por la fabricación de multicapas mediante enlace covalente realizada por Netzer et al.,^{12, 13} y por Lee et al.¹⁴ en sistemas donde se empleaban enlaces de coordinación entre capas adyacentes. Ambas estrategias probaron el éxito de este concepto para la fabricación de multicapas siendo utilizados por múltiples grupos.¹⁵

Sin embargo, cuando se analizan las estructuras de las películas obtenidas, se observa la existencia de una alta demanda estérica para la síntesis de apilamientos de monocapas utilizando tanto química covalente como química de la coordinación en la interacción entre capas adyacentes. En contraste, la atracción electrostática precisa menores condicionantes en lo referente a los términos de direccionalidad del enlace y en la distancia a la que se deben posicionar los grupos cargados. Por lo que la aplicación de las interacciones electrostáticas para la formación de multicapas por ensamblaje alternativo de moléculas con carga positiva y negativa se ha mostrado como una metodología prometedora en los últimos años.¹ La aplicación de estas interacciones para la fabricación de multicapas ya fue observada por Iler¹⁶ en 1966 para la fabricación de multicapas de partículas coloidales inorgánicas desde disolución acuosa. Sin embargo, ese prometedor punto de partida no tuvo continuidad hasta finales del siglo pasado con los trabajos de Decher en la fabricación de multicapas de polielectrolitos por interacciones electrostáticas,^{17, 18} siendo este tipo de sistemas en los que se centra el estudio presentado en esta Tesis.

ESTRUCTURA Y OBJETIVOS DE LA TESIS

En el Capítulo 1 se desarrollarán algunos conceptos básicos en el estudio de sistemas poliméricos cargados. Los sistemas cargados presentan algunos fenómenos particulares en su comportamiento, como es el caso de la inversión de carga, por lo que la primera parte del capítulo presentará un estudio de las interacciones que se producen en este tipo de sistemas. A continuación se presenta un análisis del comportamiento de los polielectrolitos, discutiéndose en primer lugar algunas características del comportamiento de este tipo de polímeros en disolución, y posteriormente analizar la fenomenología de complejación en disolución entre polielectrolitos de carga opuesta. La última parte del Capítulo presenta los conceptos básicos de la física de adsorción de capas poliméricas sobre superficies sólidas (Capítulo 3) siendo el punto de partida para el estudio de las multicapas de polielectrolitos obtenidas por ensamblaje capa a capa (Capítulos 4, 5 y 6).

En el Capítulo 2 se presentarán las bases metodológicas y las técnicas instrumentales empleadas a lo largo de la Tesis, pudiéndose dividir dicho Capítulo en dos partes. En la primera se presentarán los materiales de uso común en la construcción de los sistemas estudiados y la metodología empleada en la construcción de las películas estudiada, acabando esta primera parte con la presentación de la nomenclatura que se empleará a lo largo de la Tesis para los sistemas estudiados. La segunda parte presenta las técnicas experimentales utilizadas en la presente Tesis, siendo todas las técnicas utilizadas comerciales, sin embargo, en algunos casos como son la D-QCM y la elipsometría se ha trabajado en la optimización de su uso para el estudio de los sistemas que aborda la presente Tesis.

Los Capítulos comprendidos entre el Capítulo 3 y el Capítulo 6 presentan los resultados experimentales obtenidos en el desarrollo de la Tesis, pudiéndose dividir en dos bloques diferenciados. El primer bloque lo constituye el Capítulo 3 donde se analiza la adsorción de diversos polímeros sobre superficies modelo, mientras que en el segundo bloque, Capítulos desde el Capítulo 4 al Capítulo 6, se estudia el proceso de construcción de multicapas de polielectrolitos para diversos sistemas poliméricos, donde el proceso de construcción se ve afectado por variables del medio (Capítulo 4, 5 y 6) o por variables de la naturaleza del polímero (Capítulo 5). A continuación se detallan en extensión los estudios comprendidos en los diversos Capítulos.

El Capítulo 3 presenta un estudio de la adsorción de polímeros de naturaleza hidrofílica sobre superficies que pueden ser consideradas como modelo, esta parte de la Tesis forma parte de un proyecto de colaboración entre el Grupo de Sistema Complejos y L'Oreal. El objetivo de dicho capítulo consiste en analizar el efecto que presentan diversos parámetros como son la concentración de polímero, fuerza iónica, densidad de carga tanto de las cadenas poliméricas como de las superficies utilizadas y peso molecular sobre la cinética de adsorción (ampliamente analizada en la literatura desde un punto de vista teórico pero sin apenas resultados experimentales), la cantidad de materia adsorbida, el contenido en agua de las capas depositadas y las propiedades mecánicas de las películas.

En el Capítulo 4 se iniciará el estudio del núcleo central de la presente Tesis. Para el estudio que comprende este Capítulo se han elegido los dos sistemas de referencia existentes en la literatura, empleándose como polianión el Cloruro de Poli(dialildimetilamonio), PDADMAC, o la Polialilamina, PAH, siendo el polianión el Poli(4-estirensulfonato) de Sodio, PSS, independientemente del polianión empleado. Para ambos sistemas se realizó un estudio del efecto de la fuerza iónica sobre el ensamblaje de las capas. La primera parte del Capítulo comprende el estudio del proceso de crecimiento y las interacciones implicadas en el mismo, la estructura interna, las propiedades mecánicas, el contenido en agua de las películas y la cinética de adsorción de las capas (gran incógnita en la literatura referente al estudio de las multicapas) en el sistema constituido por

PDADMAC y PSS, demostrando la versatilidad del método de ensamblaje capa a capa el hecho de que este tipo de multicapas se han podido adsorber sobre un sólido pero también sobre una interfase aire/agua. En una segunda parte del Capítulo se analiza el comportamiento de las multicapas de PAH y PSS apareciendo un comportamiento diferente tanto en el crecimiento de las películas como en sus propiedades al del otro sistema analizado. Parte de los resultados obtenidos en este Capítulo se encuentran publicados, siendo las referencias las siguientes:

- Guzmán, E.; Ritacco, H.; Rubio, J.E.F; Rubio, R.G.; Ortega, F., Salt-induced changes in the growth of polyelectrolyte layers of poly(diallyldimethylammonium chloride) and poly(4-styrene sulfonate of sodium). *Soft Matter* **2009**, 5, 2130-2142.
- Guzmán, E.; Ritacco, H.; Ortega, F.; Svitova T.; Radke, C.J.; Rubio, R.G., Adsorption Kinetics and Mechanical Properties of Ultrathin Polyelectrolyte Multilayers: Liquid-Supported versus Solid-Supported Films *Journal of Physical Chemistry B* **2009**, 113, 7128-7137.

El Capítulo 5 presenta resultados referentes al efecto de la concentración de polímero en disolución y la densidad de carga de las cadenas poliméricas sobre la adsorción de las multicapas. Referente al efecto de la concentración de polímero sobre la adsorción se realiza un estudio análogo al presentado en el Capítulo 4 para los mismos sistemas, junto a esto se añade el estudio de nuevas polimerizaciones que son copolímeros de bloque de poli(metacrilato de dimetilaminoetilo) y policaprolactona, sintetizado por el grupo de la Dra. Carmen Peinado del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros de Madrid perteneciente al CSIC, este tipo de copolímeros además de emplearse en el estudio del efecto de su concentración en disolución en la construcción de multicapas con el PSS, presentan la particularidad de que variando la cantidad de cada uno de los bloques se pueden obtener con diferentes densidades de carga, analizándose el efecto de este parámetro sobre el ensamblaje de las multicapas. Por último se evaluará el efecto del grado de cuaternización de los copolímeros sobre el ensamblaje.

El Capítulo 6 es el último donde se presentan resultados terminados, en este caso se estudia la construcción de multicapas construidas por ensamblaje de poli(ácido acrílico), PAA, y quitosano, CHI, estos polímeros se ven afectados en su ensamblaje por el pH, siendo de interés debido a las posibles aplicaciones biotecnológicas que puedan presentar.

El Capítulo 7 presenta un resumen de los resultados más relevantes obtenidos en la presente Tesis junto a la presentación de las perspectivas de futuro de este tipo de sistemas, introduciéndose una serie de resultados previos obtenidos en la exploración preliminar de algunos sistemas novedosos.

BIBLIOGRAFÍA

1. Decher, G.; Schlenoff, J. B., *Multilayer thin films*. Wiley-VCH: Weinheim, 2003.
2. Lehn, J.-M., Supramolecular chemistry: Receptors, catalysts, and carriers. *Science* **1985**, 227, 849-856.
3. Lehn, J.-M., Perspectives in supramolecular chemistry-from molecular recognition towards molecular information-processing and self-organization. *Angewandte Chemie-International. Edition in English* **1990**, 29, 1304-1319.
4. Vögtle, F., *Supramolecular Chemistry-An Introduction*. Wiley: Chichester, 1991.
5. Lehn, J.-M., *Supramolecular Chemistry-Concepts and Perspectives*. VCH: Weinheim, 1995.
6. Blodgett, K. B., Monomolecular films of fatty acids on glass. *Journal of American Chemical Society* **1934**, 56, 495.
7. Blodgett, K. B.; Langmuir, I., Built-up films of Barium Stearate and their optical properties. *Physical Review* **1937**, 51, 964.
8. Gaines, G. L., *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces*. Interscience: New York, 1966.
9. Kuhn, H.; Möbius, D., Systems of monomolecular layers - Assembling and physico-chemical behavior. *Angewandte Chemie-International Edition* **1971**, 10, 620-637.
10. Kuhn, H.; Möbius, D.; Bücher, H., In *Physical Methods of Chemistry*. Weissberger, A.; Rossiter, P., Eds. Wiley: New York, 1972.
11. Merrifield, R. B., Automated synthesis of peptides. *Science* **1965**, 150, 178-185.
12. Netzer, L.; Iscovici, R.; Sagiv, J., Adsorbed monolayers versus langmuir Blodgett monolayers - Why and how 2. Characterization of built-up films constructed by stepwise adsorption of individual monolayers. *Thin Solid Films* **1983**, 100, 67-76.
13. Netzer, L.; Iscovici, R.; Sagiv, J., Adsorbed monolayers versus Langmuir-Blodgett monolayers-Why and how 1. From monolayer to multilayer, by adsorption. *Thin Solid Films* **1983**, 99, 235-241.
14. Lee, H.; Kepley, L. J.; Hong, H. G.; Akhter, S.; Mallouk, T. E., Adsorption of ordered zirconium phosphonate multilayer films on silicon and gold surfaces. *Journal of Physical Chemistry* **1988**, 92, 2597-2601.
15. Ulman, A., *An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*. Academic Press: Boston, Massachusetts, 1993.
16. Iler, R. K., Multilayers of colloidal particles. *Journal of colloid and Interface Science* **1966**, 21, 569-594.
17. Decher, G., Fuzzy nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites. *Science* **1997**, 277, 1232-1237.
18. Decher, G.; Eckle, M.; Schmitt, J.; Struth, B., Layer-by-layer assembled multicomposite materials. *Current Opinion in Colloid and Interface Science* **1998**, 3, 32-39.

1

SISTEMAS CONSTITUIDOS POR POLIELECTROLITOS: DISOLUCIONES, INTERFASES Y NANOMATERIALES

1.1. INTRODUCCIÓN

Los polielectrolitos son macromoléculas que presentan grupos ionizables,¹⁻⁷ pudiéndose disociar en disolventes polares como el agua quedando las cadenas cargadas y liberando los contraiones a la disolución. Esta liberación no es total debido al fenómeno de condensación de contraiones o condensación de Manning.⁸⁻¹¹ Algunos ejemplos de polielectrolitos son el poliestireno sulfonato, los ácidos poliacrílico y polimetacrílico (y sus correspondientes sales), el DNA (ver Figura 1.1). Los polianfolitos son casos especiales en los que las macromoléculas tienen grupos ácidos y básicos simultáneamente,¹² este tipo de polímeros tras la ionización pueden presentar carga positiva o negativa. Algunos ejemplos de polianfolitos son las proteínas desnaturalizadas (gelatina) o en estado nativo (albúmina de suero bovino, BSA), y algunos copolímeros sintéticos que contienen monómeros con grupos ácidos y básicos. Este tipo de polímeros cuando presentan elevada asimetría de carga muestran un comportamiento tipo polielectrolito.¹²

Poli(estirensulfonato) Poli(ácido metacrílico)

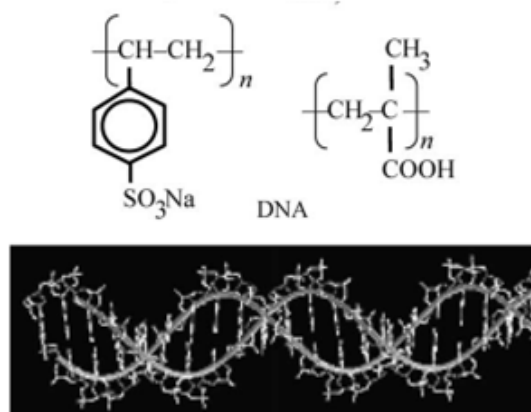


Figura 1.1 Ejemplos de polielectrolitos, adaptado de la referencia 7.

El interés de los polielectrolitos es grande debido a que las interacciones electrostáticas entre macromoléculas cargadas controlan multitud de procesos en diferentes áreas de las ciencias naturales, que van desde la ciencia de materiales hasta la biofísica^{7, 12-23} Un típico ejemplo, es la atracción electrostática entre macromoléculas de signo opuesto en que se basa la técnica de ensamblaje electrostático, permitiendo la fabricación de multicapas con polielectrolitos sintéticos, proteínas, DNA, nanopartículas, etc.^{19-21, 24-27} Otro ejemplo, es la interacción en el interior de las células entre el DNA de carga negativa y la red de histonas de carga positiva que conduce a la compactación del DNA en los cromosomas.²⁸ Este tipo de interacciones también es importante en fenómenos de complejación de DNA con polielectrolitos de carga positiva, dendrímeros, partículas coloidales y liposomas con el objetivo de facilitar la liberación del DNA a través de la membrana celular, este tipo de fenómenos se emplea en terapia génica.²⁹ También las interacciones electrostáticas entre iones multivalentes y moléculas de DNA, filamentos de actina, o virus del mosaico del tabaco son las fuerzas directoras de su agregación en estructuras compactas.²³

La complejación dirigida electrostáticamente entre macromoléculas de carga opuesta se emplea para la separación de proteínas. La adición de polielectrolitos sintéticos de cadena flexible a la disolución acuosa de proteínas da lugar a la formación de complejos insolubles.^{17, 30} Además, los polímeros cargados son esenciales en el desarrollo de baterías de litio y membranas de intercambio protónico en el campo de las células de combustible.³¹

Dentro de las aplicaciones mencionadas de los polielectrolitos, una de las más activas implica la interacción de las cadenas con superficies e interfases.³² Estos sistemas representan ejemplos de disoluciones bidimensionales y tridimensionales de polielectrolitos, en las cuales la concentración local se ve controlada por la interacción

entre el sustrato y las cadenas. Cuando ocurre la adsorción de polímeros cargados sobre superficies se produce un fenómeno de sobrecompensación de la carga superficial por las cadenas adsorbidas. El grado de sobrecompensación puede modificarse mediante cambios en la fuerza iónica del medio, jugando la inversión de carga un papel central en la técnica de ensamblaje capa a capa,^{19, 24-27, 33-36} donde las películas crecen por la deposición sucesiva de polianiones y policationes desde sus disoluciones de signo contrario. La simplicidad del ensamblaje electrostático conduce a una ausencia casi completa de limitaciones en el tipo de especies cargadas que pueden utilizarse.

El presente Capítulo, pretende ser un resumen del comportamiento de polímeros cargados tanto en disolución como adsorbidos en superficies. Para ello se analizarán en primer lugar los efectos de correlación electrostática, esenciales desde el punto de vista de la interacción de estos sistemas. Después de la presentación de los efectos de correlación electrostática se pasará al análisis del comportamiento de polielectrolitos en disolución, tanto de forma individual como formando complejos (IPEC). Para finalizar, se discutirá el comportamiento de las cadenas de polielectrolitos adsorbidas sobre superficies y, como consecuencia directa de esto, se presentarán algunos conceptos básicos sobre multicapas de polielectrolitos (PEM).

1.2. CORRELACIONES ELECTROSTÁTICAS*

En una disolución con electrolitos, los iones no se encuentran distribuidos al azar, sino que la presencia de una carga en un punto r_0 , condiciona la densidad de cationes y aniones en cualquier otro punto r del sistema, es decir, existe correlación entre los iones. Dichas correlaciones electrostáticas presentan gran importancia en el comportamiento químico-físico de sistemas coloidales cargados.³⁷ En primer lugar, la aparición de fuertes correlaciones posicionales entre partículas altamente cargadas y sus contraiones, conducen a fenómenos de renormalización de cargas³⁸ y apantallamiento de las interacciones Coulómbicas entre las partículas coloidales. En disoluciones acuosas con contraiones monovalentes, la renormalización de cargas estabiliza la suspensión coloidal frente a la separación de fases.³⁹ En presencia de iones multivalentes, donde las capas de contraiones condensados en diferentes coloides pueden encontrarse fuertemente correlacionados, puede producirse la atracción entre los coloides,⁴⁰ dando lugar a la separación de fases.⁴¹

La mayor parte de las correlaciones electrostáticas de los sistemas cargados se encuentran contenidos en la teoría de Debye-Hückel introducida hace más de 80 años^{42, 43} para dar explicación a las propiedades termodinámicas poco usuales de electrolitos altamente cargados.

* Cuando se emplea el término macroión, hace referencia a una estructura que presenta múltiples cargas.

A continuación se comentarán brevemente algunos de los tratamientos teóricos que permiten abordar el estudio de la correlación entre iones.

1.2.1. Teorías de Campo medio

El estudio de las correlaciones electrostáticas no se puede llevar a cabo sino se tienen en cuenta ciertas simplificaciones en el estudio de la interacción entre objetos cargados. Como punto de partida se toma el estudio del apantallamiento de un macroión rígido con una distribución de carga fija y uniforme en su superficie. El macroión presenta una densidad de carga superficial negativa $-\sigma$, siendo los únicos contraiones presentes en el sistema aquellos que se disocian de la superficie del macroión. Dado el gran tamaño de este, es posible considerar la distribución de contraiones cerca de la superficie como un problema unidimensional, donde la concentración de contraiones viene dada por $N(x)$ y el potencial electrostático por $V(x)$, usándose una ecuación tipo Poisson-Boltzmann (PBE) para definirlo,

$$\nabla V = -\frac{4\pi}{\varepsilon} \rho_q(x) \quad (1.1)$$

donde $\varepsilon \approx 80$ es la constante dieléctrica del agua y ρ_q es la densidad de carga que viene definida por una distribución de Boltzmann,

$$\rho_q(r) = N_s eZe^{-eZ \frac{V(x)}{k_B T}} \quad (1.2)$$

donde N_s corresponde a la concentración de contraiones en la superficie y eZ a su correspondiente carga. Asumiendo una distribución de Poisson-Boltzmann se obtiene la ecuación que da información sobre la distribución de contraiones próximos a la superficie,

$$\Delta V = -\frac{4\pi}{\varepsilon} N_s eZe^{-eZ \frac{V(x)-V_s}{k_B T}} \quad (1.3)$$

donde V_s es el potencial de los contraiones en la superficie. Sin embargo, la ec.(1.3) no tiene en cuenta los efectos de correlación entre iones. El primer paso para solucionar esto lo dieron Gouy⁴⁴ y Chapman⁴⁵ de manera independiente mientras examinaban la doble capa (variación del potencial eléctrico en las proximidades de una superficie) de la superficie de un electrodo, considerando el apantallamiento por la disolución de la superficie cargada, $x=0$. Asumiendo la existencia de un solo tipo de contraiones de carga $Ze > 0$, que siguen una distribución de Boltzmann, se llega a la solución tipo Gouy-Chapman de la ec.(1.3),

$$N(r) = \frac{k_B T \varepsilon}{2\pi e^2 Z^2 (r + \lambda_{GC})} \quad (1.4)$$

donde λ_{GC} corresponde a la longitud de Gouy-Chapman, definida por,

$$\lambda_{GC} = \frac{k_B T \epsilon}{2\pi\sigma Z e} \quad (1.5)$$

La interpretación de ec.(1.5) es interesante. Si un ión Z estuviera aislado contiguo a un plano cargado, existiría un efecto de confinamiento por efecto del campo superficial $2\pi\sigma/\epsilon$ a una distancia λ_{GC} con una energía $2\pi\sigma Z e \lambda_{GC}/\epsilon \approx k_B T$.

El siguiente paso en el desarrollo del análisis del apantallamiento fue dado por la teoría de Debye y Hückel.^{42, 43} El formalismo de Debye-Hückel parte de la linearización de la ecuación de Poisson-Boltzmann para obtener una teoría autoconsistente (Onsager);⁴⁶ esta linearización solo es posible para potenciales no excesivamente fuertes, es decir, para el caso de cargas pequeñas. El apantallamiento de Debye-Hückel conduce a la aparición de un potencial que decae con la distancia a la carga puntual Q ,

$$V(r) = \frac{Q}{\epsilon r} e^{-r/r_D} \quad (1.6)$$

donde r_D es la longitud de apantallamiento o radio de Debye definida por,

$$\kappa^{-1} = r_D = \left(\frac{k_B T \epsilon}{8\pi N_1 e^2} \right)^{1/2} \quad (1.7)$$

donde N_1 es la concentración de sal monovalente.

Lo anterior no considera las interacciones repulsivas de corto alcance, cuya ausencia provocaría que las cargas puntuales se asociarían formando pares neutros esto hace que la teoría solo sea válida a elevada dilución.⁴⁷ Para evitar esta asociación, las interacciones repulsivas deben actuar a una distancia no menor que la llamada longitud de Bjerrum, definida por,

$$l_B = \frac{e^2}{\epsilon k_B T} \quad (1.8)$$

La longitud de Bjerrum es la distancia a la que la interacción entre dos cargas unitarias en un medio dieléctrico es igual a la energía térmica ($k_B T$); en agua a temperatura ambiente, $l_B \approx 0.7$ nm.

El último paso a considerar dentro de las teorías de campo medio es reciente, y hace referencia al apantallamiento no lineal de cargas cilíndricas como ocurre en el caso de la doble hélice de DNA.^{2, 10} Considerando un cilindro cargado de densidad de carga lineal $-\eta_{cil}$, la existencia de un potencial logarítmico obtenida de la imposibilidad de emplear la

ecuación de Poisson-Boltzmann en su forma lineal, conduce a que la liberación de contraiones a una distancia r requiera una energía $(2eZ\eta_{cil}/\epsilon)\ln(r/a)$, donde a corresponde al radio del cilindro. La ganancia de entropía debida a la liberación de contraiones viene dada por $k_B T \ln(\pi r^2/\pi a^2)$. De esta forma, los contraiones son liberados sólo cuando $\eta_{cil} < \eta_Z$, donde,

$$\eta_Z = \frac{\epsilon k_B T}{eZ} \quad (1.9)$$

Cuando el cilindro presenta un exceso de carga $-\eta_Z$ se producen fenómenos de condensación en el cilindro.^{8-10, 46}

Las teorías de Gouy-Chapman, Debye-Hückel, y Onsager-Manning son todas teorías de campo medio basadas en la ecuación de Poisson-Boltzmann en su forma lineal o no lineal. Este tipo de aproximaciones funcionan bien cuando las cargas apantalladas son pequeñas, $Z=1$. Para macroiones altamente cargados, los efectos de correlación son importantes, y las teorías de campo medio fallan.

1.2.2 Líquido de iones multivalentes fuertemente correlacionado

Como punto de partida se debe analizar el fallo de la solución de la ecuación de Gouy-Chapman a valores de Z altos ($Z \geq 2$). En estos casos, junto con λ_{GC} aparece una segunda longitud de escala debido a que las cargas no forman un continuo, sino que son entidades individuales, provocando que la nueva dimensión que aparece se relacione con la distancia entre los iones en la dirección lateral, lo que implica que esta distancia esta contenida dentro del plano en el que se distribuyen los iones tomando como modelo un cristal de Wigner como el mostrado en la Figura 1.2.a. Dado que el sistema es completamente neutro, la superficie del macroión se encuentra compensada con los contraiones, siendo la concentración bidimensional de iones $n = \sigma/Ze$, y el área superficial por ión de radio R es $\pi R^2 = 1/n$ (ver Figura 1.2.a). De este modo $R = (\pi n)^{-1/2} = (Ze/\pi\sigma)^{1/2}$, y por tanto,

$$\frac{R}{\lambda_{GC}} = 2\Gamma_c, \quad \Gamma_c = \frac{Z^2 e^2}{\epsilon R k_B T} \quad (1.10)$$

donde Γ_c es la constante de acoplamiento de Coulomb, o el inverso de la temperatura adimensional medida en las unidades de una energía típica de interacción entre iones. Para un sistema de iones monovalentes $Z = 1$, existe un acoplamiento débil, permitiendo la aplicación de las teorías de campo medio. Sin embargo, en sistemas donde $Z > 1$ existe un elevado acoplamiento, siendo $R \gg \lambda_{GC}$. En estas condiciones falla tanto la teoría de Debye-Hückel linearizada, como la teoría no lineal de Poisson-Boltzmann. Realmente fallan todas las aproximaciones de campo medio como consecuencia de la correlación entre cargas individuales.

Para solucionar los problemas que se plantean para $\Gamma_c \gg 1$ Perel y Sklovskii propusieron una teoría alternativa.⁴⁸ La idea esencial de dicha teoría es que para estos casos la atmosfera de apantallamiento se encuentra estrechamente confinada en la superficie (ver Figura 1.2.b), pudiéndose aproximar a un líquido bidimensional altamente correlacionado (SCL).

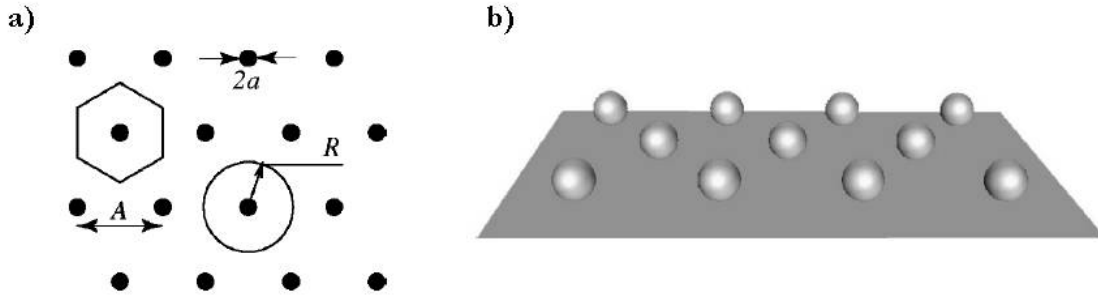


Figura 1.2 a) Cristal de Wigner de iones positivos de carga Z sobre un fondo uniforme con carga superficial negativa. Se muestra la célula hexagonal de Wigner-Seitz y su simplificación en forma de un disco de radio R . b) Líquido altamente correlacionado de iones de carga Z en la superficie de un macroión de carga opuesta. Ambas figuras han sido adaptadas de la referencia 15.

Un líquido bidimensional de partículas cargadas en un fondo neutralizante es lo que se conoce como plasma monocomponente (OCP).⁴⁹ El término plasma monocomponente hace referencia a una serie de iones de carga puntual, todos de igual signo, que se disponen alrededor de un macroión de carga opuesta que neutraliza las cargas de los iones de signo opuesto.⁵⁰ La conformación de equilibrio del OCP es aquella donde el balance entre las energías de repulsión mutua de los contraiones y su atracción al macroión es mínima, siendo esta conformación la de un Cristal de Wigner definido por un empaquetamiento compacto triangular de contraiones similar al mostrado en Figura 1.2.a. Si se considera la energía del sistema por unidad de área a $T = 0$ como $E_{WC} = n\varepsilon_{WC}(n)$, donde $\varepsilon_{WC}(n)$ corresponde a la energía por ión, se puede determinar la energía de interacción, $\varepsilon_{WC}(n)$, entre un ión con su célula de Wigner-Seitz por la siguiente ecuación,

$$\varepsilon_{WC}(n) \approx -\alpha_{wc} \frac{Z^2 e^2}{\varepsilon} \quad (1.11)$$

donde $\alpha_{WC} = 1.96$.

Lo anterior permite definir el potencial químico por la siguiente expresión,

$$\mu_{WC} = \frac{\partial [n\varepsilon_{WC}(n)]}{\partial n} = -1.65 \frac{Z^2 e^2}{\varepsilon R} \quad (1.12)$$

donde $R = (\pi n)^{-1/2}$ se puede considerar como el radio de la célula de Wigner-Seitz aproximada como un disco (ver Figura 1.2).

A temperatura distinta de cero, el potencial químico de un plasma monocomponente puede escribirse como $\mu = \mu_{id} + \mu_{WC} + \delta\mu$, donde μ_{id} es el potencial químico de un gas ideal a igual concentración, siendo $\mu_{WC} + \delta\mu$ la parte correspondiente a la correlación. $\delta\mu$ es despreciable cuando $\Gamma_c \gg 1$. Pudiéndose aproximar la parte debida a la correlación por μ_{WC} , conduciendo a un valor negativo y grande (ec. (1.12)).

Si partiendo del modelo anterior, se analiza el caso en el que un ión es arrancado del líquido fuertemente correlacionado (célula de Wigner-Seitz), este proceso genera un hueco de correlación de carga negativa tal y como se muestra en la Figura 1.3. La condición de equilibrio entre el líquido fuertemente correlacionado en $x=0$ y el medio que lo rodea a una distancia x , definida la energía de atracción al hueco por $U(x)$, puede escribirse como,

$$\mu + ZeV_0 = \mu(N) + ZeV(x) + U(x) \quad (1.13)$$

donde $\mu(n)$ es el potencial químico del líquido fuertemente correlacionado en equilibrio con los iones, $ZeV(x)$ es la energía de los contraiones en el potencial autoconsistente, y $\mu(N)$ es el potencial de la fase que rodea al líquido fuertemente correlacionado definida por,

$$\mu(N) = -k_B T \ln \left(\frac{N_w}{N} \right) + \mu_b \quad (1.14)$$

donde N_w es la concentración de la disolución, y μ_b es la energía de hidratación del bulk.⁵¹

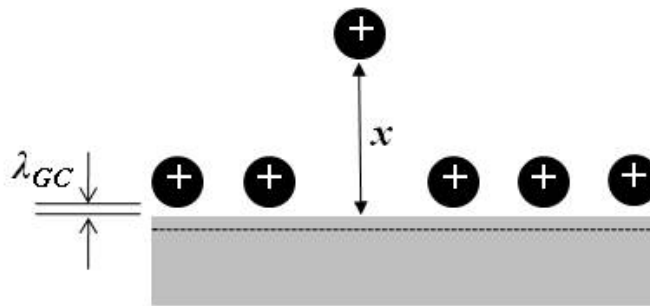


Figura 1.3 Origen de la atracción de un ión de carga positiva con respecto a una superficie neutralizada. Los iones son mostrados por los círculos. El nuevo ión crea su hueco de correlación negativo.

En algunos casos los cambios en valor del potencial autoconsistente al arrancar un electrón del SCL solo se producen a distancias del orden de una nueva longitud de escala definida por Λ . Siendo la condición de equilibrio,

$$\mu(n) = \mu(N) \quad (1.15)$$

Por resolución de la ec.(1.15) se obtiene el valor donde $N(x)$ no depende de x , viniendo definido por la siguiente expresión,

$$N_0 = N_s e^{-\frac{|\mu_{WC}|}{k_B T}} = N_s e^{-\frac{1.65 Z^2 e^2}{\epsilon R k_B T}} \quad (1.16)$$

Retomando el tema de los huecos de correlación que se generan al arrancar un ión de la superficie, cuando las distancias entre el ión arrancado y la superficie se encuentren en el rango $\lambda_{GC} \ll x \ll R$, el hueco de correlación se aproxima por un disco de radio R con carga superficial, estando el ión atraído a su superficie por un campo eléctrico uniforme $E = 2\pi\sigma/\epsilon$. De este modo, si λ_{GC} fuera mayor que el tamaño de una molécula de agua, w , se obtendría para el caso $x \ll R$,

$$N(x) = \frac{n}{\lambda_{GC}} e^{-\frac{x}{\lambda_{GC}}} \quad (1.17)$$

En el caso de interés, $\lambda_{GC} < w$ y $x < w$, se puede definir $N = n/w$, mientras en $w \ll x \ll R$,

$$N(x) = \frac{n}{w} e^{-\frac{x}{\lambda_{GC}}} \quad (1.18)$$

En $x \gg R$, el tamaño del hueco de correlación crece y llega a ser del orden de x . En realidad este se puede explicar si se considera el SCL totalmente neutralizado como un buen conductor en un plano (y, z). Se sabe que una carga a una distancia x de un plano metálico atrae a una carga opuesta colocada dentro de un disco de radio $\sim x$, o en otras palabras, la carga genera una carga imagen análoga a una distancia $2x$ de ella, colocada al otro lado del plano. Lo mismo ocurre en un SCL. El contraión arrancado repele a los otros contraiones del SCL y crea el hueco de correlación con la forma de un disco de carga negativa $-Ze$ y con radio x . El hueco de correlación atrae al contraión, reduciendo la energía potencial por un término Coulómbico,

$$U(x) = -\frac{Z^2 e^2}{4\epsilon x} \quad (1.19)$$

Esto provoca una corrección en la energía activación con un término del tipo $N(x)$,

$$N(x) = \frac{n}{w} e^{-\frac{|\mu(n)| - \frac{Z^2 e^2}{4\epsilon x}}{k_B T}} \quad (x \gg R) \quad (1.20)$$

La corrección de “imagen” decrece con x , cuando $x = l_B/4$, dicha corrección es igual a la energía térmica, saturando $N(x)$ a N_0 . Las diferencias observadas en el decaimiento exponencial de $N(x)$ definido en las ec.(1.18) y ec.(1.20) y el comportamiento definido por la ley de Gouy-Chapman, se debe a los efectos de correlación que no son tenidos en cuenta en los formalismos basados en la ecuación de Poisson-Boltzmann.^{52, 53}

A mayor valor de x , la correlación e interacción con las cargas imágenes dejan de ser importantes, siendo aplicable la ecuación de Poisson-Boltzmann. En esta región $N(x)$ varía de forma suave cumpliéndose que $N(x) = N_0$.⁵⁴

1.2.3 La correlación induce inversión de cargas

Una consecuencia de la existencia de correlaciones electrostáticas es el fenómeno de la “sobrecarga” o inversión de cargas,^{15, 55} este proceso se produce debido a la ganancia de energía libre electrostática como consecuencia de las fuerte correlaciones posicionales que se producen entre contraiones condensados. Volviendo al argumento físico que ilustra la Figura 1.3, que da una explicación de porque un nuevo ión sería atraído a la superficie del macroión a pesar de que la superficie en principio se encontraría neutralizada por los iones previamente adsorbidos. Si un nuevo ión se aproxima a la superficie, los efectos de correlación crearán una fuerza atractiva para este ión y los siguientes, compitiendo con la fuerza repulsiva debido al hecho de que el macroión tiene muchos iones adsorbidos y de esta forma el complejo macroión-iones adsorbidos tiene carga. La cuestión que se plantea es: ¿cuál es la cantidad de sobrecarga?

Recurriendo como punto de partida para explicar los fenómenos de inversión de carga a un modelo donde se tiene una esfera dura de radio b y de carga negativa Q que se encuentra apantallada por dos iones de carga positiva con radio a , tal y como se esquematiza en la Figura 1.4.a. Si la repulsión entre los iones positivos es mayor a $k_B T$ ambos se colocaran en lados opuestos de la esfera negativa. Cuando $Ze < 2|Q|$ ambos iones se encuentran enlazados a la esfera negativa, dado que la energía necesaria para separarlas hasta el infinito viene dada por,

$$\frac{|Q|Ze}{(a+b)} - \frac{Z^2 e^2}{2(a+b)} > 0 \quad (1.21)$$

Lo anterior conduce a que la carga total del complejo entre la esfera cargada y los dos iones es $Q+2Ze$, pudiendo tener un valor positivo, cuyo máximo es $3|Q|$. Lo anterior muestra la posibilidad de una inversión de carga de hasta el 300%. Es obvio que la inversión de carga se produce como consecuencia de la correlación entre los iones que se evitan entre sí colocándose en lados opuestos de la esfera cargada. La descripción de los fenómenos de apantallamiento de la esfera central empleando una aproximación de Poisson-Boltzmann no conduce a inversión de carga, lo que ocurre es que la carga positiva se acumula en la atmósfera de apantallamiento hasta el punto de neutralidad donde el campo eléctrico invierte su signo y la atracción es reemplazada por repulsión (ver Figura 1.4.b).⁵⁵

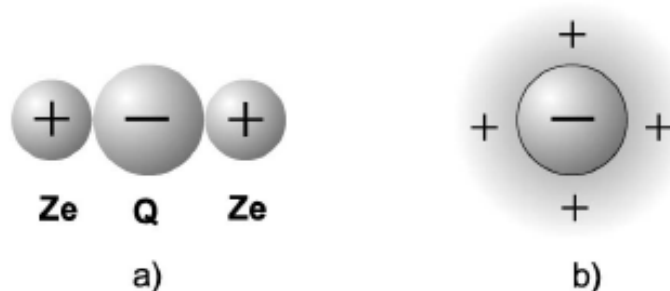


Figura 1.4 a) Modelo para la inversión de carga. b) Aproximación de Poisson-Boltzmann. Adaptadas de la referencia 55.

Para explicar la inversión de carga se va a utilizar la superficie de un macroión que presenta una densidad superficial de carga negativa definida por $-\sigma$, encontrándose apantallada por una concentración finita de iones de carga positiva.

Una visión equivalente a lo anterior implicaría la comparación entre los potenciales químicos de los iones adsorbidos y los iones en el seno de la disolución, esto sugiere que en el equilibrio la carga total Q^* depende de la concentración N de iones en los alrededores de la disolución. Aquí Q^* es la red de carga total del complejo, incluyendo la carga base del macroión-iones adsorbidos, $-Q < 0$, y el número de iones adsorbidos, y una elevada concentración N_1 de sal monovalente. Se asume para el estudio que todas las interacciones están apantalladas dentro de la longitud de apantallamiento de Debye-Hückel (ec.(1.7)). Se considera el modelo más sencillo donde el macroión es una lamina fina cargada inmersa en una disolución acuosa (ver Figura 1.5).⁵⁵

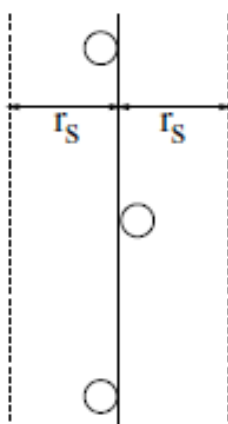


Figura 1.5 Modelo utilizado en la explicación de la inversión de carga: Plano cargado inmerso en agua. Los iones se muestran por los círculos abiertos. Adaptada de la referencia 55.

Es necesario tener en cuenta que cada uno de los iones de carga Z cuando se encuentra en el plano definido por el macroión se puede considerar que está adsorbido con una energía superior a $k_B T$. Simultáneamente, los iones monovalentes, mantienen la electroneutralidad en escalas del orden de la longitud de Debye, interactuando con el

macroión con energías inferiores a la energía térmica. Esto permite definir la red de carga del macroión incluyendo los iones de carga Z y excluyendo los iones monovalentes según la siguiente ecuación,

$$\sigma^* = -\sigma + Zen \quad (1.22)$$

donde n es la concentración bidimensional de iones de carga Z en el plano.

Considerando que todas las interacciones se encuentran apantalladas a la distancia del radio de Debye, se puede expresar la energía libre por unidad de área en la siguiente forma,

$$F = \frac{\pi\sigma^2 r_D}{\epsilon} - \frac{2\pi\sigma r_D en}{\epsilon} + F_{ZZ} + F_{id} \quad (1.23)$$

donde los cuatro términos definen según el orden de aparición en la ecuación, la interacción en el plano que contiene la superficie del macroión, la interacción entre los iones de carga Z y el macroión, la interacción entre los distintos iones de carga Z y el término entrópico de un gas ideal bidimensional de iones de carga Z . Empleando la definición de σ^* se puede reescribir la energía libre según la siguiente expresión,

$$F = \frac{\pi(\sigma^*)^2 r_D}{\epsilon} + F_{OCP} \quad (1.24)$$

donde $F_{OCP} = F_c + F_{id}$ es la energía libre del sistema considerado como un plasma monocomponente, siendo F_c la parte debida a la correlación de la energía libre, definida por,

$$F_c = -\frac{\pi Zen(\sigma^*)^2 r_D}{\epsilon} + F_{zz} \quad (1.25)$$

Esto sería explicable considerando que los mecanismos de correlación producen un voltaje que dirige la sobrecarga, dependiendo la cantidad de sobrecarga del voltaje y la capacitancia del condensador que se genera, por lo que existe una alta dependencia de la geometría. Viniendo el potencial creado por cada plano del capacitor definido por $V(0) = 2\pi\sigma^* r_D/\epsilon$.

Usando la ecuación que define F_c , se puede definir el potencial de los iones de carga Z en la superficie del macroión por $\mu_{id} + \mu_c + ZeV(0) = \mu$, donde μ_{id} y μ_c son el potencial químico ideal y la parte debida a la correlación del potencial químico del OCP, respectivamente. En el equilibrio el potencial químico μ es igual al potencial químico de los iones Z en el seno de la disolución, μ_b , como consecuencia de que $V = 0$ en el seno de la disolución. Usando la ec.(1.24), se obtiene,

$$\frac{2\pi Ze\sigma^* r_D}{\epsilon} = -\mu_c + (\mu_b - \mu_{id}) \quad (1.26)$$

En la mayoría de los casos se tiene un valor μ_c negativo y se cumple $|\mu_c| \gg k_B T$. Lo anterior significa que para concentraciones elevadas de iones de carga Z , la componente traslacional de la entropía $\mu_b - \mu_{id}$ es despreciable con respecto a μ_c . De este modo, efectos fuertes de correlación implican que al menos a corto alcance, el orden de los iones de carga Z sobre la superficie del macroión, puede ser considerado como un cristal de Wigner. Obteniéndose,

$$\sigma^* = \frac{\epsilon}{2\pi r_D} \frac{|\mu_c|}{Ze} \approx \frac{\epsilon}{2\pi r_D} \frac{|\mu_{WC}|}{Ze} \quad (1.27)$$

Lo anterior implica que la red de carga σ^* es positiva, lo que prueba la inversión de carga de la densidad de carga inicial $-\sigma$. La ec.(1.27) presenta un significado muy sencillo: $|\mu_{WC}|/Ze$ es el voltaje de “correlación” que carga los condensadores plano paralelos anteriormente mencionados presentando un espesor r_D , y una capacitancia total por unidad de superficie dada por $\epsilon/(2\pi r_D)$.

Para el cálculo del voltaje de correlación $|\mu_{WC}|/Ze$, se debe comenzar por el caso donde el apantallamiento es débil, es decir, el caso donde la separación entre los iones de carga Z es menor que r_D . Para este cálculo se emplea el desarrollo presentado en el epígrafe 1.2.2 durante el estudio de los OCP. De la ec.(1.12) se obtenía que μ_{WC} es negativo y además $|\mu_{WC}| \gg k_B T$, quedando justificada la ec.(1.27). Si se sustituye la ec.(1.27) en la ec.(1.12), se obtiene que $\sigma^* = 0.83Ze/(\pi r_D R)$. Cuando $r_D \gg R$, la densidad de carga $\sigma^* \ll \sigma$, $nZe \approx \sigma$, y se puede reemplazar R por $R_0 = (\sigma\pi/Ze)^{-1/2}$, se obtiene,

$$\frac{\sigma^*}{\sigma} = 0.83 \left(\frac{R_0}{r_D} \right) \quad (1.28)$$

De este modo, cuando $r_D \gg R$, se produce un incremento en la inversión al aumentar r_D .

Si se considera el caso en que el apantallamiento es fuerte, $r_D \ll R$, es esperable que σ^* decrezca al disminuir r_D , dado que el apantallamiento reduce la energía del WC y conduce a su fusión. Sin embargo, existe un intervalo en el que se cumple que $r_D \ll R$ donde la energía del WC es aún lo suficientemente grande, cumpliéndose que a medida que r_D decrece, la repulsión entre los iones de carga Z se debilita, esto hace más fácil empaquetar más iones en el plano, continuando creciendo σ^* según r_D decrece.

En $r_D \ll R$ todavía es posible estimar las propiedades termodinámicas del OCP empleando un modelo de WC triangular. Teniendo en cuenta la interacción solo con los

seis vecinos más próximos en la ec.(1.25), se puede escribir la parte de correlación de la energía libre por unidad de superficie de un WC apantalla como,

$$F_c = -\frac{\pi(Zen)^2 r_D}{\varepsilon} + 3n \frac{(Ze)^2}{\varepsilon A} e^{-A/r_D} \quad (1.29)$$

donde $A = (2/3)^{1/2} n^{-1/2}$ es la constante de red de este WC. Calculando el potencial de los iones de carga Z en el plano, $\mu_{WC} = \partial F_c / \partial n$, y por sustitución en ec.(1.27), se encuentra que $A \approx r_D \ln(R_0/r_D)$, $R \approx (2/3)^{1/2} r_D \ln(R_0/r_D)$ y,

$$\frac{\sigma^*}{\sigma} = \frac{2\pi \left(\frac{R_0}{r_D} \right)}{\sqrt{3} \ln^2 \left(\frac{R_0}{r_D} \right)} \quad \frac{R_0}{r_D} \gg 1 \quad (1.30)$$

De este modo, en $r_D \ll R$, la distancia R decrece y la inversión de carga continua creciendo con el decrecimiento de r_s . Este resultado era previsible del modelo de la Figura 2.a, si se reemplaza la interacción Coulómbica entre esferas por una interacción fuertemente apantallada. El apantallamiento afecta a la repulsión entre esferas positivas de manera más fuerte que a su atracción a la esfera negativa, permitiendo valores de Ze máximos elevados.

Lo explicado a lo largo de este epígrafe conduce a que los efectos de correlación entre iones enlazados es el mecanismo más importante para la inversión de carga en sistemas puramente electrostáticos.⁵⁵

1.2.4 Adsorción de multicapas

En esta parte del capítulo se desarrollaran algunos conceptos básicos sobre la fenomenología de la sobrecompensación que conduce a la posibilidad de adsorción de multicapas sobre superficies cargadas, siendo básico para el estudio posterior de las multicapas de polielectrolitos.²⁶ La inversión de cargas que se produce para la formación de multicapas no es más que una repetición secuencial del formalismo desarrollado en el epígrafe anterior.

Hasta el momento no se ha tenido en cuenta que los iones de carga Z recubran completamente la superficie del macroión cargado, este tipo de fenomenologías pueden ocurrir y son las que inducen la formación de multicapas. Tomando como punto de partida un macroión fuertemente cargado con toda su superficie cubierta por iones, que presentan un core rígido de radio a , además el volumen excluido de los iones actúa como una contribución positiva a la presión superficial y al potencial químico de líquidos con fuerte correlación (ec.(1.12)), siendo dichas contribuciones proporcionales a la energía térmica,

apareciendo divergencia para elevados recubrimientos. Cuando la capa de iones forma un recubrimiento completo sobre la superficie del macroión, el término del potencial químico del SCL debido al volumen excluido del macroión se compensa y después se sobrecompensa por el término negativo de Coulomb del potencial químico μ_{WC} , desapareciendo la inversión de carga. Efectivamente, una capa completa es incompresible lo que implica que no puede empaquetarse más de cara a permitir la adsorción de una nueva carga, no siendo posible la creación del hueco de correlación (ver Figura 1.6).

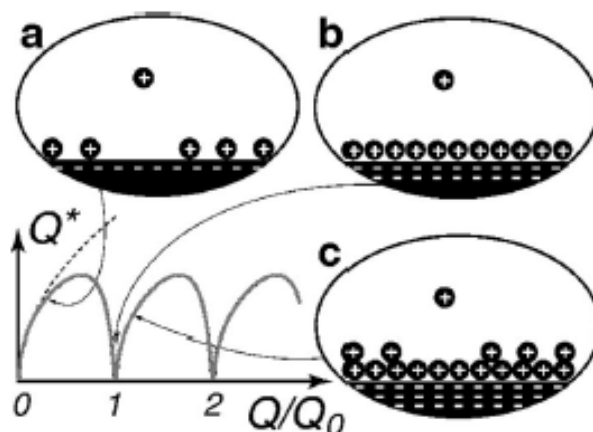


Figura 1.6 Representación de la carga invertida Q^* como función del valor absoluto de la carga base Q ; Q_0 es la carga de una capa llena de iones. La línea punteada es el caso donde el radio de los iones $R \rightarrow 0$. a) Capa primera no completamente llena, análogo al caso de la Figura 1.3. La aproximación de un nuevo ión crea un hueco de correlación y es atraído a él. b) La capa está llena, no existe sitio para un hueco de correlación. c) Más de una capa llena. El hueco de correlación existe en la capa superior. Figura adaptada de la referencia 15.

Incluso para cargas del macroión elevadas, una segunda capa empieza a formarse generando una nueva onda de inversión de carga. Al inicio, la inversión de carga es pequeña debido a que la única atracción para un nuevo ión de carga Z aproximándose a la superficie viene dada por la débil interacción con una carga imagen que aparece en la segunda capa (Figura 1.6.c). Nguyen y Shklovski llegaron a la predicción de que la inversión de carga Q^* tenía un comportamiento oscilante dependiente de Q (ver Figura 1.6), desapareciendo la inversión de carga cuando la capa superior de iones de carga Z se encontraba llena.⁵⁵

1.3 POLIELECTROLITOS EN DISOLUCIÓN

1.3.1 Interacción entre cadenas cargadas

Un polielectrolito es una cadena polimérica con una fracción f de sus monómeros cargados. Cuando la fracción es pequeña, $f \ll 1$, las cadenas de polielectrolito están débilmente cargadas, mientras que para $f \sim 1$, las cadenas se encuentran fuertemente cargadas.⁴ A pesar de la existencia de carga a nivel local en las cadenas, la existencia de contraiones conduce a la neutralidad de las disoluciones de polielectrolitos.

Los contraiones se encuentran atraídos hacia las cadenas por interacciones electrostáticas, estableciendo esta asociación física una nube de contraiones alrededor de las cadenas de polielectrolitos. Cuando los polielectrolitos se encuentran en un medio polarizable y difusivo, existe una alta influencia de la distribución de los contraiones en la estructura de los polielectrolitos y en sus propiedades, tales como la presión osmótica. Además la entropía traslacional de los contraiones es la responsable de su solubilidad en agua. Por otro lado, la estadística de la conformación de cadena se encuentra gobernada por las interacciones intracadena entre monómeros.

Es por tanto evidente que las interacciones electrostáticas deben ser incluidas en cualquier descripción teórica de las propiedades de disoluciones de polielectrolitos. La interacción electrostática reducida entre dos cargas puntuales puede escribir como $z_1 z_2 V(r)$, donde z_1 y z_2 son las valencias y $V(r)$ es la interacción Coulómbica entre dos cargas elementales separadas una distancia r que en unidades de $k_B T$ viene dada por

$$V(r) = \frac{l_B}{r} \quad (1.31)$$

La interacción electrostática en un medio homogéneo depende sólo de la distancia r entre las cargas. En principio, la energía electrostática total de una distribución de cargas podría obtenerse añadiendo la interacción entre todos los pares de partículas cargadas de acuerdo a la ec.(1.31). Sin embargo, la realidad es más complicada por varias razones:

- La interacción Coulómbica es de largo alcance, implicando múltiples partículas incluso a bajas densidades.
- Los objetos cargados se suelen encontrar disueltos en agua, que es polarizable y reacciona a la presencia de una carga mediante un fenómeno de polarización de cargas.
- En sistemas biológicos y para aplicaciones industriales, las disoluciones acuosas contienen iones móviles de sal, que compensan la carga del sistema y forman una nube de contraiones débilmente unida alrededor del objeto cargado.

1.3.2 Cadenas de polielectrolitos aisladas

En esta parte del Capítulo se discutirá el comportamiento de una sola cadena de polielectrolito en una disolución, para dicho estudio se utiliza un modelo de escalado.^{†,56}

[†] Los modelos de escalado consideran que las propiedades de las cadenas poliméricas se pueden expresar por simples proporciones a través de un exponente característico. Por ejemplo cuando, el número de monómeros se duplica se puede decir que el radio de la cadena es incrementado por un factor de escala 2^v , donde v es un exponente universal para todas las cadenas poliméricas.

1.3.2.1 Potencial de interacción en las cadenas

Si se considera una cadena de grado de polimerización N y fracción de carga f en un medio con constante dieléctrica ϵ , se puede calcular la energía potencial de la cadena $U(r_i)$ con los monómeros en las posiciones r_1, r_2, \dots, r_n y con cargas ez_1, ez_2, \dots, ez_N como,

$$\frac{U(r_i)}{k_B T} = \frac{3}{2b^2} \sum_{i=1}^{N-1} (r_{i+1} - r_i)^2 + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j<i} \frac{l_B z_i z_j}{|r_i - r_j|} e^{-\kappa|r_i - r_j|} + \frac{U_{sh} |r_i - r_j|}{k_B T} \quad (1.32)$$

donde el primer término a la derecha de la ec.(1.32) describe la elasticidad entrópica de un enlace armónico con longitud b que conecta los monómeros en la cadena, el segundo término es la interacción electrostática entre monómeros. El último término en la parte derecha de la ec.(1.32) $U_{sh}(r)$, representa las interacciones de corto alcance entre monómeros, representado típicamente por un potencial Lennard-Jones 6-12,^{57, 58}

$$U_{LJ}(r) = 4\epsilon_{LJ} \left(\left(\frac{\sigma_{mon}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{mon}}{r} \right)^6 \right) \quad (1.33)$$

donde ϵ_{LJ} es el parámetro de interacción y σ_{mon} es el diámetro del monómero.

La interacción electrostática entre contraiones e iones de sal no están incluidas en la ec.(1.32).

1.3.2.2 Escalado en cadenas aisladas

Para el caso de polímeros cargados, la longitud de persistencia efectiva (siendo la longitud donde se pierde la correlación en la dirección tangencial a la cadena) se ve incrementada con respecto a un polímero neutro como consecuencia de la repulsión electrostática entre monómeros; esto modifica no sólo su comportamiento en disolución, sino también sus características de adsorción sobre un substrato.

Las cadenas poliméricas semiflexibles se caracterizan por una longitud de persistencia l_0 y una densidad de carga T_c ; utilizando la longitud del segmento monomérico b (longitud de Kuhn) y la fracción de carga de los monómeros f como parámetros, se obtiene la densidad de carga lineal como $T_c = f/b$. Si las interacciones electrostáticas son débiles y la longitud de contorno, L , es lo suficientemente grande, $L \gg l_0$, la cadena es un ovillo con radio de giro $R \approx 2l_0 L$, que no se ve perturbado por la interacción electrostática. Para estimar cuando la interacción electrostática es lo suficientemente elevada para aumentar R , se define la energía electrostática de una esfera de carga total Z y radio R :

$$\epsilon_{el} = \frac{3l_B Z^2}{5R} \quad (1.34)$$

Para un polímero de longitud L y densidad de carga lineal τ_c , la carga total es $Z = T_c L$, lo que permite expresar la energía electrostática como,

$$\epsilon_{el} \approx l_B T_c^2 L^{3/2} l_0^{-1/2} \quad (1.35)$$

Definiendo la longitud de cadena L_{el} por,

$$L_{el} \approx l_0 (l_B l_0 T_c^2)^{-2/3} \quad (1.36)$$

El blob^{‡,56} para una cadena de polielectrolito presenta una conformación de tipo colapsada cuando,

$$T_c \sqrt{l_B l_0} < 1 \quad (1.37)$$

La existencia de una conformación colapsada es consecuencia de que la repulsión electrostática entre segmentos de longitud l_0 es menor que la energía térmica, no siendo, por tanto, suficiente para alinear dos segmentos.⁵⁹ Sin embargo, cuando la repulsión cadena-cadena se produce a una longitud de escala comparable con la longitud de persistencia (régimen de persistencia) da lugar a una conformación con una longitud de persistencia efectiva l_{eff} que es mayor que la longitud de persistencia base l_0 . Esto se cumple si

$$T_c \sqrt{l_B l_0} > 1 \quad (1.38)$$

En el régimen de persistencia, las cadenas son localmente rígidas incluso para longitudes de contorno superiores a la longitud de persistencia base l_0 , definiéndose la longitud de persistencia efectiva por,

$$l_{eff} \approx l_0 + l_{OSF} \quad (1.39)$$

La contribución electrostática a la longitud de persistencia efectiva fue derivada independientemente por Odijk^{60, 61} y Skolnick y Fixman,⁶² y viene dada por

$$l_{OSF} = \frac{l_B T^2}{4\kappa^2} \quad (1.40)$$

l_{OSF} se puede calcular partiendo de la energía electrostática de una cadena polimérica ligeramente curvada utilizando la aproximación de Debye-Hückel, ec.(1.6). La influencia

[‡] El modelo de blob definido por De Gennes representa los poliméricos como esferas, siendo las cadenas poliméricas una sucesión de esferas unidas. Donde el diámetro de las esferas es dado por una distancia promedio ξ , que indica la separación entre ellas.

de la longitud de persistencia electrostática sobre la longitud de persistencia efectiva sólo existe cuando $l_{OSF} > l_0$, siendo equivalente a la siguiente condición,

$$T_c \sqrt{l_B l_0} > l_0 \kappa \quad (1.41)$$

El régimen de persistencia se obtiene para el caso en que se verifiquen las ec.(1.38) y ec.(1.41). El comportamiento opuesto a la ec.(1.41) genera el régimen Gaussiano, donde las cadenas son rígidas debido a las repulsiones electrostáticas entre monómeros. Las diferencias entre ambos regímenes se pueden observar de manera esquemática en la Figura 1.7.

Cuando los polímeros colapsan a longitudes de escala mayores que la longitud de persistencia básica, la repulsión entre segmentos poliméricos no es lo suficiente fuerte para prevenir el colapso a longitud de escala comparable a l_0 , pudiendo elevar la rigidez de las cadenas a escalas mayores.^{63, 64} En la Figura 1.7.a se representan esquemáticamente la estructura de polielectrolitos en el régimen de persistencia gaussiana, donde la cadena a pequeña escala consiste en blobs Gaussianos de tamaño R_{el} , formados por segmentos de longitud L_{el} , no presentando las interacciones electrostáticas importancia dentro de dichos blobs, sin embargo, si es importante la interacción electrostática entre los distintos blobs que conforman la cadena. Para longitudes de escala mayores la repulsión conduce a rigidez de cadena, formando las cadenas un ordenamiento lineal de blobs electrostáticos. Para cuantificar este efecto, se define una densidad de carga lineal del ordenamiento lineal del blob electrostático, T_{cb} , con tamaño de blob $R_{el} \approx (l_0 L_{el})^{1/2}$,

$$T_{cb} \approx \frac{T_c L_{el}}{R_{el}} \approx T \left(\frac{L_{el}}{l_0} \right)^{1/2} \quad (1.42)$$

Por combinación de ec.(1.42) y ec.(1.40) se obtiene la longitud de persistencia electrostática para una sucesión de blobs electrostáticos dado por,

$$l_{KK} \approx \frac{l_B^{1/3} T_c^{2/3}}{l_0^{2/3} \kappa^2} \quad (1.43)$$

La rigidez electrostática es sólo relevante para el régimen conocido como Gaussiano-Persistencia, donde $l_{KK} > R_e$, lo que equivale a,

$$T_c \sqrt{l_B l_0} > (l_0 \kappa)^{3/2} \quad (1.44)$$

La inversión de la inecuación provoca que el régimen Gaussiano-persistencia se cruce con el Gaussiano.

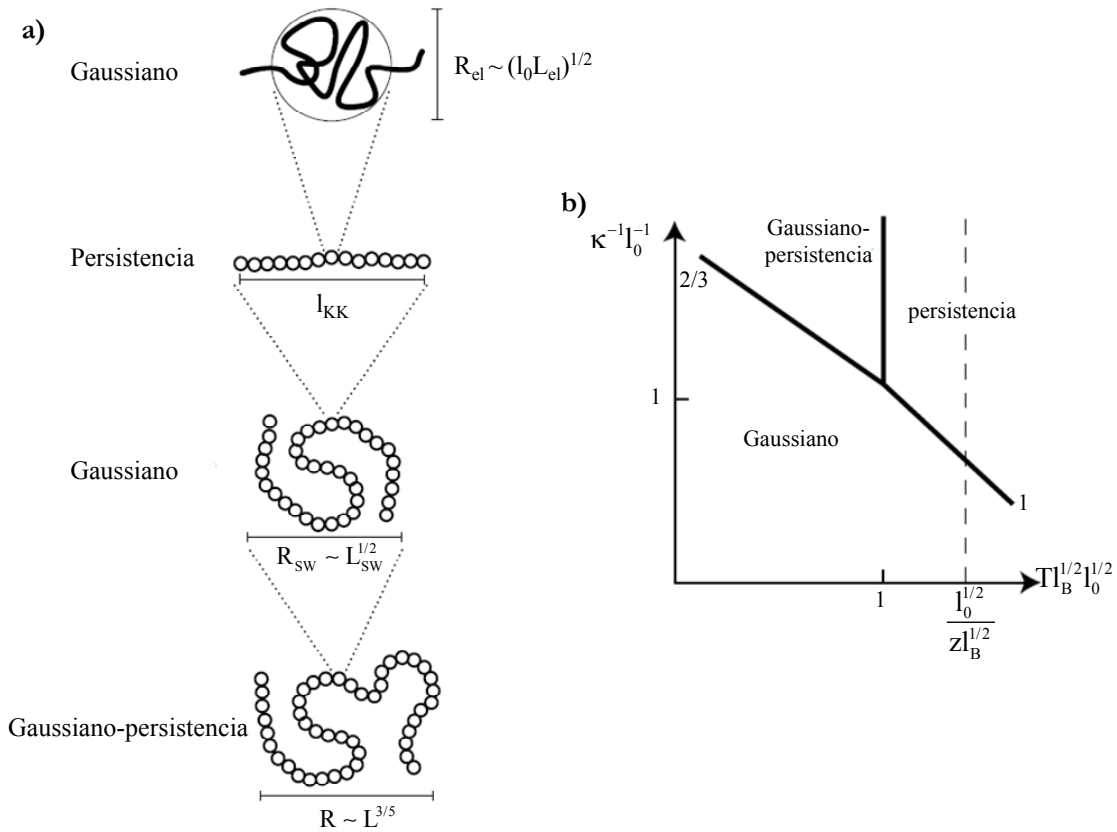


Figura 1.7 a) Vista esquemática de los cuatro rangos de escalado en el régimen Gaussiano-Persistencia. En escalas espaciales inferiores a R_{el} la cadena se comporta como Gaussiana; a escala mayores a R_{el} pero menores que l_{KK} los blobs Gaussianos se alinean linealmente. En escalas mayores las cadenas están hinchadas de manera isotrópica, existiendo una conformación Gaussiana de la cadena formada por los blob electrostáticos. Por último a escalas mucho mayores se observa el régimen llamado gaussiano-persistencia con valores $l_{KK} > R_c$. b) Diagrama de fases, exhibiendo los diferentes regímenes de escalado de una cadena semiflexible de polielectrolito en disolución con una longitud de persistencia base l_0 y una densidad de carga lineal T_c . La línea discontinua indica el fenómeno de condensación de Manning, donde los contraiones condensan en el polímero y reducen la densidad de carga efectiva. Ambas Figuras están adaptadas de la referencia 32.

Las condiciones de contorno, ec.(1.38), ec.(1.41) y ec.(1.44), para el cruce entre los distintos regímenes de escalado se representan en la Figura 1.7b. Apareciendo tres regímenes distintos. A modo de resumen se puede decir que en el régimen de persistencia, para $T(l_B l_0)^{1/2} > l_0 \kappa$ y $T(l_B l_0)^{1/2} > 1$, los polímeros adoptan una estructura tipo varilla con una longitud de persistencia efectiva definida por la expresión de OSF, y mayor que la longitud de persistencia base. En el régimen Gaussiano-persistencia, $T(l_B l_0)^{1/2} < 1$ y $T(l_B l_0)^{1/2} > (l_0 \kappa)^{3/2}$, los polímeros consisten en una ordenación lineal de blobs electrostáticos Gaussianos, con una longitud de persistencia efectiva l_{KK} mayor que el tamaño del blob electrostático. Finalmente, en el régimen Gaussiano, para $T(l_B l_0)^{1/2} < (l_0 \kappa)^{3/2}$ y $T(l_B l_0)^{1/2} < l_0 \kappa$, la repulsión electrostática no produce efectos de rigidificación en ningún longitud de escala.

En el desarrollo de este apartado se ha analizado el comportamiento de cadenas de polielectrolitos aisladas. Sin embargo, en el trabajo experimental generalmente se tienen múltiples cadenas en disolución por lo que presenta interés el estudio de los distintos regímenes de concentración que se suelen dar en las disoluciones de polielectrolitos, donde junto a las interacciones intracadena aparecen las interacciones intercadena.

1.3.3 Disoluciones diluidas de Polielectrolitos

En disoluciones diluidas, las interacciones intracadena dominan sobre las intercadena, pudiéndose considerar en esas condiciones que cada cadena, rodeada por sus contraiones, forma una celda única con tamaño igual a la distancia entre cadenas.

1.3.3.1 Teoría de Flory y escalado en disoluciones diluidas polielectrolitos

1.3.3.1.1 Teoría de Flory

La descripción tipo Flory de cadenas de polielectrolito sin interacciones de corto alcance fue introducida por Kuhn et al.⁶⁵ Según esta teoría las cadenas de polielectrolitos son un ovillo aleatorio, donde se minimiza la suma de las energías libres configuracional y electrostática con la restricción de la distancia extremo-extremo, R_e ; la teoría evalúa términos relacionados con conectividad e interacciones de manera independiente. La parte conformacional de la energía libre de cadena se estima despreciando las interacciones entre monómeros,

$$F_{\text{conf}}(R_e) = k_B T \frac{R_e^2}{b^2 N} \quad (1.45)$$

La parte de la energía libre correspondiente a la interacción se evalúa despreciando la conectividad de la cadena y suponiendo que la energía libre de los monómeros está uniformemente distribuida por todo el volumen de la cadena V_{ch} . Suponiendo que la interacción electrostática conduce a una elongación de la cadena en el eje z , manteniendo el resto de ejes sin perturbar, se puede considerar que la cadena presenta una forma de elipsoide con tamaño longitudinal R_e y transversal igual al de una cadena ideal $bN^{1/2}$ (ver Figura 1.8).

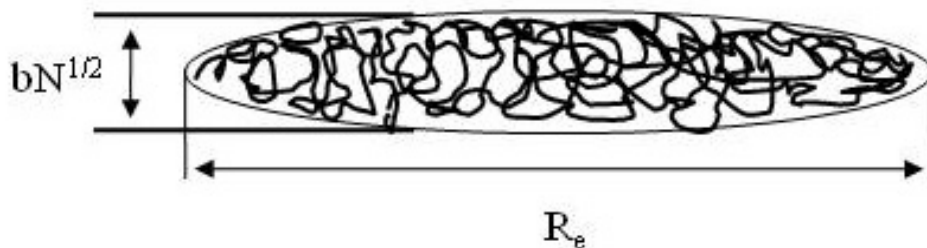


Figura 1.8 Representación esquemática de una cadena de polielectrolito en conformación elongada.

La energía electrostática de un elipsoide uniformemente cargado con una red de carga eNf , es proporcional a,⁶⁶

$$\frac{F_{\text{electr}}(R_e)}{k_B T} \approx \frac{l_B (fN)^2}{R_e} \ln \left(\frac{R_e}{bN^{1/2}} \right) \quad (1.46)$$

Por combinación de la parte conformacional y de la de interacción, se llega al valor de la energía libre total,⁶⁵

$$\frac{F_{\text{Flory}}(R_e)}{k_B T} \approx \frac{R_e^2}{b^2 N} + \frac{l_B (fN)^2}{R_e} \ln \left(\frac{R_e}{bN^{1/2}} \right) \quad (1.47)$$

La contribución conformacional de la energía libre aumenta con R_e , ya que disminuye el número de conformaciones disponibles al aumentar la distancia extremo-extremo, haciendo que decrezca la entropía conformacional, y por tanto aumenta la energía libre. Por el contrario, la parte electrostática decrece al aumentar R_e , ya que los monómeros se mueven con mayor libertad al incrementar el tamaño de cadena debido al debilitamiento de la repulsión entre ellos. De este modo, el tamaño óptimo de cadena corresponde al mínimo de la energía libre con respecto a la distancia extremo-extremo. Derivando la ec.(1.47) en términos de R_e , y por resolución iterativa de la ecuación no lineal resultante, se puede obtener la expresión para el tamaño de cadena,

$$R_e^F \approx bNu^{1/3} f^{2/3} \left[\ln(eN(u f^2)^{2/3}) \right]^{1/3} \quad (1.48)$$

donde u es el parámetro de interacción, definido según la siguiente expresión,

$$u = \frac{l_B}{b} \quad (1.49)$$

La ec.(1.49) no es más que una expresión análoga a la mostrada para el potencial de interacción en la ec.(1.31).

La elongación de las cadenas se produce cuando el valor de la energía electrostática es del orden de la energía térmica,

$$\frac{l_B (fN)^2}{bN^{1/2}} \approx 1 \quad (1.50)$$

Este hecho se produce cuando el número de monómeros cargados en la cadena Nf es del orden de $u^{-1/2} N^{1/4}$.

Las fluctuaciones en el tamaño de las cadenas entorno al valor óptimo de R_e^F son del orden de $bN^{1/2}$. Este hecho se demuestra expandiendo la ec.(1.47) en una serie de

potencias de $\delta R_e = R_e - R_e^F$ hasta el término cuadrático. Las fluctuaciones de energía alrededor del mínimo son,

$$\Delta F_{\text{Flory}}(\delta R_e) \approx k_B T \frac{\delta R_e^2}{b^2 N} \quad (1.51)$$

Las típicas fluctuaciones de energía son del orden de la energía térmica, dichas fluctuaciones de tamaño son pequeñas con respecto al tamaño óptimo de la cadena.

1.3.3.1.2 Polielectrolitos en concentraciones finitas: Modelo de escalado

La aproximación de escalado a la conformación de las cadenas de polielectrolitos en soluciones diluida se basa en asumir la separación de diferentes longitudes de escala y en el concepto de blob electrostático.⁵⁶ Las conformaciones de la cadena dentro del blob no están perturbadas por la interacción electrostática. La energía de las interacciones electrostáticas entre todos los monómeros cargados dentro del blob es del orden de la energía térmica,

$$\frac{l_B(fg_e^0)}{D_e^0} = u f^2 (g_e^0)^{3/2} \approx 1 \quad (1.52)$$

La ec(1.52) conduce a la siguiente relación entre el número de monómeros en el blob g_e^0 , su tamaño D_e^0 y la fracción de monómeros cargados,

$$g_e^0 \approx (u f^2)^{-2/3} \quad (1.53)$$

$$D_e^0 \approx b(u f^2)^{-1/3} \quad (1.54)$$

La interacción electrostática a longitudes de escala mayores que el blob electrostático conduce a la elongación de los blobs en un ordenamiento de blobs. El tamaño de la cadena de polielectrolito es estimado como sigue,

$$R_e^{\text{blob}} \approx \frac{N}{g_e^0} D_e^0 \approx b N (u f^2)^{1/3} \quad (1.55)$$

1.3.3.1.3 Polielectrolitos en concentraciones finitas: Condensación de contraiones

La interacción entre cadenas de polielectrolitos y contraiones en disolución provoca el fenómeno de la condensación de contraiones, este fenómeno se produce como consecuencia de un balance entre la atracción electrostática cadena-contraiones y la pérdida de entropía traslacional de los contraiones como consecuencia de colocarse en las proximidades de las cadenas. Para disoluciones muy diluidas la penalización entrópica debido a la condensación es muy elevada y casi todos los contraiones se encuentran libres

en disolución. Sin embargo, al aumentar la concentración de polímero, la penalización se reduce conduciendo a una mayor condensación.⁶⁷⁻⁶⁹

Para explicar la condensación de contraiones existen diversas aproximaciones, la primera es la teoría de condensación de Oosawa-Manning,^{2, 8-11} que separa contraiones libres y condensados, los primeros pueden explorar todo el volumen V de la disolución, mientras que los condensados simplemente pueden localizarse en las proximidades de la cadena.^{68, 70} Esta visión es extremadamente simplificada, una visión más realista de la condensación viene dada por el modelo de célula de Katckalsky.⁷¹ Este modelo desacopla los contraiones y los grados de libertad del polímero produciendo una distribución de contraiones para una conformación fija e idealizada del polímero. La aproximación de campo medio a la distribución de contraiones se obtiene resolviendo la ecuación no lineal de Poisson-Boltzmann que describe el potencial electrostático alrededor de un macroión, apareciendo como limitación que la resolución analítica exacta de la ecuación no lineal de Poisson-Boltzmann solo existe para polielectrolitos tipo varilla⁷² y para superficies cargadas planas. Para subsanar estos problemas, Deshkovski et al.⁷³ desarrollaron un modelo de dos zonas, donde el volumen ocupado por la varilla cargada se divide en dos tipos de regiones (interiores y exteriores). Las regiones interiores son zonas cilíndricas alrededor de las varillas cargadas de diámetro similar a la longitud L de las varillas. Las regiones externas son esféricas y se extienden a lo largo de la distancia entre cadenas.

1.3.3.1.3.a Modelo de dos estados para la condensación

El modelo de dos estados para la condensación¹⁰ distribuye los contraiones de una disolución de polielectrolitos en dos tipo: contraiones localizados a lo largo de la cadena (estado 1) y contraiones que se mueven libremente por toda la región externa a la cadenas (estado 2), dividiéndose el volumen total de la disolución, V_T , entre los dos estados (ver Figura 1.9). Existe una región de volumen v entorno a la cadena que es donde se disponen los contraiones, estando definido el volumen total ocupado por los contraiones por $V_{con}=N_p v$, donde N_p es el número de cadenas poliméricas. El volumen correspondiente a los contraiones libres es definido como $V_T-N_p v$. En el equilibrio es preciso que los potenciales químicos debidos a los contraiones en ambas zonas sean iguales,

$$\frac{\mu_{el}}{k_B T} = \ln \left(\frac{n_1}{N_p v} \right) - \phi_1 = \ln \left(\frac{n_2}{V_T - N_p v} \right) - \phi_2 \quad (1.56)$$

donde n_1 es el número de contraiones condensados, n_2 el número de contraiones libres, y ϕ_i es el potencial electrostático reducido de los contraiones en el estado i .

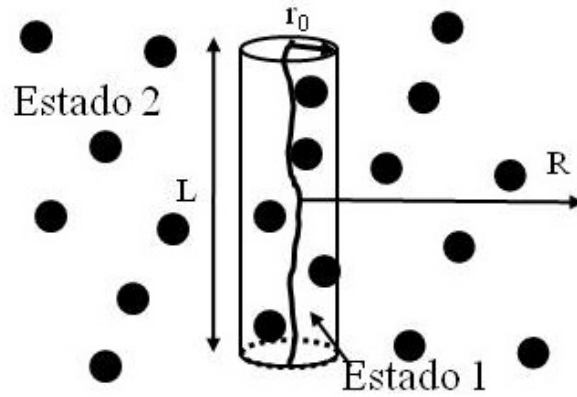


Figura 1.9 Representación esquemática del modelo de dos estados para la condensación de contraiones.

La ec.(1.56) se puede reescribir introduciendo dos nuevos parámetros $\beta = n_1/(n_1+n_2)$ y $\phi = N_p V/V_T$, que hacen referencia a la fracción de contraiones condensada y a la fracción en volumen respectivamente,

$$\ln\left(\frac{\beta}{1-\beta}\right) = \ln\left(\frac{\phi}{1-\phi}\right) - \Delta\varphi \quad (1.57)$$

donde $\Delta\varphi = \varphi_2 - \varphi_1$ es la diferencia entre los potenciales electrostáticos reducidos entre estados 2 y 1. En la teoría original de Oosawa-Manning, las cadenas eran varillas con una separación entre ellas de $2R$ menor que su longitud L , siendo para ese caso la variación del potencial reducido de dos regiones cilíndricas ocupadas por contraiones,

$$\Delta\varphi \approx 2(1-\beta) \frac{l_B f N}{L} \ln\left(\frac{r_0}{R}\right) \approx (1-\beta) \gamma^0 \ln(\phi) \quad (1.58)$$

donde r_0 corresponde al radio de la región 1 y γ^0 es el parámetro de condensación de Oosawa-Manning que se define como sigue,

$$\gamma^0 = \frac{l_B f N}{L} \quad (1.59)$$

El parámetro de condensación de Oosawa-Manning γ^0 define la interacción Coulómbica entre las varillas y los contraiones de una forma similar a lo expresado en la ec.(1.49).

Por combinación de lo anterior, es posible reescribir la ec.(1.56) en el límite de baja fracción de volumen de polímero, $\phi \ll 1$,

$$\ln\left(\frac{\beta}{1-\beta}\right) = [1 - (1-\beta)\gamma^0] \ln(\phi) \quad (1.60)$$

El tamaño de cadenas flexibles aumenta con la fracción de grupos ionizados $(1-\beta)f$ como $L \approx bN(1-\beta)^{2/3}(uf^2)^{1/3}$, siendo esta expresión un análogo a lo mostrado por la Teoría de Flory (ec.(1.48)) tras incluir la condensación de contraiones. Sustituyendo la expresión para la longitud de cadena en la ec.(1.59), se puede reescribir la ec.(1.60) de la siguiente forma,

$$\ln\left(\frac{\beta}{1-\beta}\right) = [1 - (1-\beta)^{1/3} (u^{2/3} f^{1/3})] \ln(\phi) \quad (1.61)$$

La condensación de contraiones ocurre cuando el parámetro $u^2 f > 1$. El valor de cruce se produce en $u^2 f \approx 1$, la distancia entre dos grupos cargados en el esqueleto polimérico, $b/f^{1/2}$, es comparable con la longitud de Bjerrum. El valor de cruce separa polielectrolitos débilmente cargados cuando $u^2 f < 1$ y fuertemente cargados con $u^2 f > 1$.

1.3.3.1.3.b Distribución de contraiones

Las disoluciones diluidas se pueden modelar colocando las cadenas en el centro de una célula de tamaño $R_{\text{cell}} \sim c_{\text{pol}}^{-1/3}$, donde c_{pol} es la densidad de cadenas (ver Figura 1.8). El volumen de la célula se puede dividir en dos zonas: una zona cilíndrica (I) de longitud L y radio $R = L/2$, rodeando una cadena y permitiéndola rotar libremente dentro de dicha zona; y una zona esférica (II) con radio R_{cell} , rodeando la zona cilíndrica (ver Figura 1.10).

El potencial electrostático reducido $V(r)$ en la zona cilíndrica verifica la ecuación de Poisson-Boltzmann,

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) V(r) = 4\pi e^{V(r)} c(R) \quad (1.62)$$

donde r es la distancia desde el eje del cilindro, y $c(R)$ es la concentración de contraiones en los límites de la región cilíndrica, donde el potencial electrostático $V(R) = 0$. Las condiciones de contorno interiores en la superficie de la varilla cargada para $r = r_0$ se determinan por la densidad de carga lineal reducida γ^0 ,

$$\left. \frac{\partial V(r)}{\partial r} \right|_{r=r_0} = -2 \frac{\gamma^0}{r_0} \quad (1.63)$$

La condición de contorno externa para $r = R$ se determina por la densidad de carga lineal efectiva de la región cilíndrica.

$$\gamma^R = \frac{f_R N l_B}{L} \quad (1.64)$$

donde $f_R N$ es la red de carga de la región cilíndrica, que es igual y de signo opuesto a la carga de la región externa debido a la condición de electroneutralidad,

$$\left. \frac{\partial V(r)}{\partial r} \right|_{r=R} = -2 \frac{\gamma^R}{R} \quad (1.65)$$

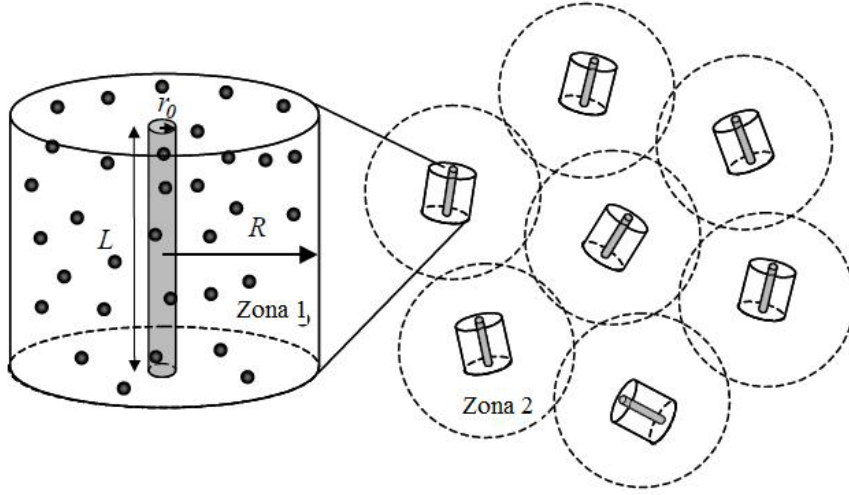


Figura 1.10 Representación esquemática del modelo de una disolución diluida de polielectrolitos en forma de varilla y la definición de las diferentes longitudes de escala para el modelo dos zonas. Adaptado de la referencia 7.

La solución de la ecuación de Poisson-Boltzmann no lineal con las condiciones de contorno anteriores conduce a una distribución de contraiones en la zona cilíndrica como función de r ,⁷³

$$c(r) = \frac{2}{\pi l_B} \frac{\alpha^2 \zeta^{2\alpha} r^{2\alpha-2}}{(r^{2\alpha} - \zeta^{2\alpha})^2} \quad (1.66)$$

donde los parámetros α y ζ vienen definidos por la siguiente ecuación que representa las condiciones de contorno,

$$r_0^{2\alpha} \frac{\gamma_0 - 1 - \alpha}{\gamma_0 - 1 + \alpha} = \zeta^{2\alpha} = R^{2\alpha} \frac{\gamma_R - 1 - \alpha}{\gamma_R - 1 + \alpha} \quad (1.67)$$

La solución exacta del modelo de dos zonas predice tres regímenes diferentes en el rango $\gamma^0 > \gamma^R$ de densidades de carga lineal. Dichas regiones están separadas por $\alpha = 0$

$$\gamma^{0, \text{crit}}(\gamma^R) = \frac{\gamma^R + (1 - \gamma^R) \ln(R / r_0)}{1 + (1 - \gamma^R) \ln(R / r_0)} \quad (1.68)$$

La Fase I ($1 > \gamma^{0, \text{crit}} > \gamma^0 > \gamma^R$) corresponde a los valores reales del parámetro α . En este régimen, la atracción electrostática no es suficiente para mantener los contraiones

junto al polielectrolito, y la mayoría se encuentran fuera de la región cilíndrica, existiendo una distribución de contraiones del tipo $c(r) \propto r^{-2\alpha}$. Fase II corresponde a $\gamma^0 > \gamma^{0, \text{crit}}$, correspondiendo a los valores imaginarios del parámetro α . En esta región las cadenas están prácticamente compensadas por los contraiones, existiendo una distribución de contraiones del tipo $c(r) \propto r^{-2}$. La línea $\alpha = 0$ corresponde a la transiciones de fase de segundo orden entre la Fase II y las Fase I y III con similar valor de la distribución de contraiones. La Fase III es similar al caso de la Fase I, sin embargo la distribución de contraiones es del tipo $c(r) \propto r^{-2\gamma_R}$. El diagrama de fases se muestra en la Figura 1.11.

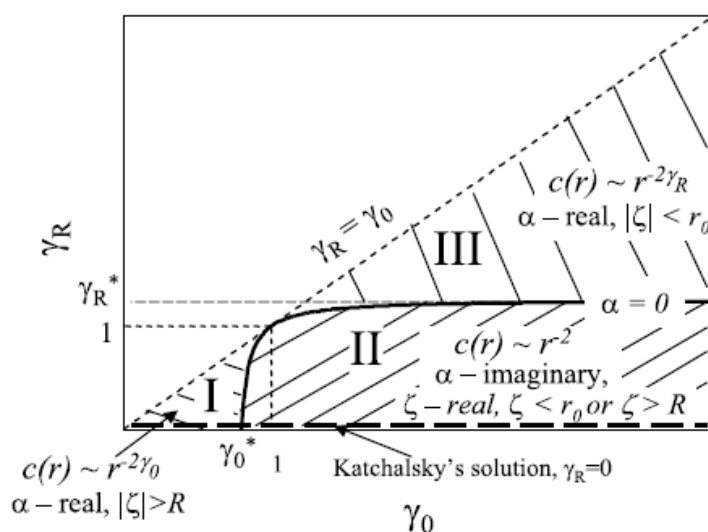


Figura 1.11 Diagrama de fases teórico para el modelo de dos zonas, adaptado de la referencia 7.

1.3.3.1.3.c Efecto de la condensación de contraiones en el tamaño y conformación de la cadena

La conformación de las cadenas de polielectrolitos se encuentra controlada por el número de grupos ionizados, como consecuencia de esto la condensación conduce al debilitamiento de las interacciones electrostática y promueve la contracción de las cadenas.⁷⁴

La fortaleza de las interacciones electrostáticas se ve influenciada también por la constante dieléctrica de la disolución. A concentración de polímero constante, el incremento en la fuerza de las interacciones electrostática provoca una reducción en la constante dieléctrica conduciendo al estrechamiento de las cadenas. Sin embargo, a medida que se aumenta la interacción electrostática, la condensación de contraiones reduce la carga efectiva de las cadenas. La mayoría de los contraiones forman pares iónicos en disolución cuyas interacciones electrostáticas conducen a una atracción adicional entre monómeros y un encogimiento de las cadena. De este modo, es esperable que el tamaño de las cadenas muestre una variación no monótona con la fortaleza de las interacciones electrostáticas.⁷⁵

1.3.3.1.4 Efecto de la adición de sal en las conformaciones y longitud de persistencia de las cadenas

Las interacciones electrostática entre monómeros cargados en disoluciones con concentraciones salinas finitas se encuentran apantalladas, decreciendo su fortaleza de forma exponencial con la distancia entre cargas (ver ec.(1.32)). Sin embargo, las cargas interactúan por un potencial Coulombiano no apantallado a distancias inferiores a la longitud de Debye, r_D , no sintiendo el apantallamiento las cadenas cuando $r_D > R_e$. A altas concentraciones de sal el valor de la longitud de Debye es menor que el tamaño del blob electrostático D_e^0 , pudiéndose considerar las interacciones electrostática como de corto alcance con un segundo coeficiente del virial efectivo B_{el} proporcional a $f^2 l_{BD}^2$. En dichas concentraciones la estructura de la cadena es similar a la de un polímero neutro.

Odjik⁶⁰ y Solnick y Fixman⁶² (OSF) propusieron que a concentraciones de sal intermedias, $D_e^0 < r_D < r_e$, la interacción electrostática intracadena induce una rigidez adicional a las cadenas a distancias superiores a r_D , comportándose las cadenas en disoluciones salinas como un polímero semiflexible con una longitud de persistencia dependiente de la concentración salina.

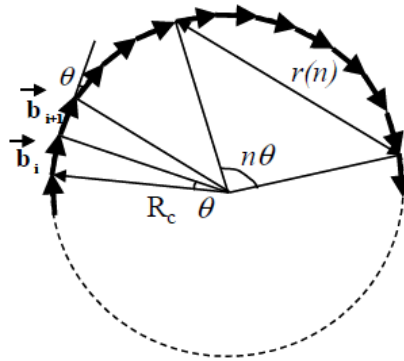


Figura 1.12 Representación esquemática de la conformación de una cadena para cálculos de la longitud de persistencia electrostática OSF, adaptado de la referencia 7.

La derivación original de la longitud de persistencia electrostática se base en la evaluación de los cambios de energía electrostática como función de la desviación de una conformación lineal. Si se considera la variación en la energía electrostática de una cadena completamente cargada con longitud de enlace b como consecuencia de su curvatura dentro de un círculo de radio $R_c = b[2\sin(\theta/2)]$ (ver Figura 1.12) La distancia entre dos monómeros separados por n enlaces en cada conformación es igual a,

$$r(n) = 2R_c \sin(n\theta/2) = \frac{b \sin(n\theta/2)}{\sin(\theta/2)} \approx bn(1 - n^2\theta^2/24) \quad (1.69)$$

La diferencia entre la energía electrostática en las conformaciones circular y de varilla viene dada por,

$$\frac{\Delta U_{\text{electr}}(\theta)}{k_B T} \approx l_B \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{e^{-\kappa r(n)}}{r(n)} - \frac{e^{-\kappa b n}}{b n} \right) \approx \frac{l_B}{8 \kappa^2 b^3} \theta^2 \quad (1.70)$$

La derivación OSF de la longitud de persistencia electrostática,^{60, 62} supone que la curvatura de la cadena puede inducir fluctuaciones térmicas si el cambio de la energía electrostática por longitud de persistencia $n_p \Delta U_{\text{electr}}(\theta)$ es del orden de la energía térmica, se obtiene un valor del ángulo de curvatura $\theta_{\text{OSF}} \approx \kappa^2 b^3 / l_B$, estando la longitud de persistencia de OSF definida por,

$$l_p^{\text{OSF}} \approx \frac{b}{\theta_{\text{OSF}}} \approx \frac{l_B r_D^2}{4 b^2} \quad (1.71)$$

Odjik⁶¹ aplicó la ec.(1.71) para describir las propiedades de la disolución de polielectrolitos flexibles fuertemente cargados con un parámetro de interacción electrostático $\eta f^2 \approx 1$, en este caso la contribución electrostática a la longitud de persistencia l_p^{OSF} es el principal factor que controla la rigidez de curvatura de las cadenas. La rigidez adicional de las cadenas puede producirse a distancias mayores que r_D . Los resultados de Odjik fueron extendidos a polielectrolitos débilmente cargados con $\eta f^2 \ll 1$ por Khoklov y Kachaturian,^{63, 56}

$$l_p^{\text{KK}} \approx \frac{r_D^2}{D_e^0} \quad (1.72)$$

Para describir el posible origen electrostático de la dependencia de la longitud de persistencia electrostática con la longitud de Debye, se consideran cadenas de polielectrolitos que rotan libremente, pero con valores uniforme de ángulo de enlace θ (ver Figura 1.11).⁷⁶ Mientras que los valores de los ángulos de enlace son fijos, los ángulos de torsión pueden tomar cualquier valor en el intervalo $-\pi \leq \phi_i \leq \pi$. En esta aproximación, la repulsión entre monómeros impone limitaciones en los ángulos de enlace en comparación con los polímeros neutros. El valor óptimo del ángulo de enlace se obtiene minimizando la suma de las contribuciones electrostáticas y entrópicas de la energía libre de la cadena con respecto al ángulo de enlace. En el límite de ángulos de enlace bajos, el modelo de cadena que rota libremente se reduce a un modelo de ovillo con la memoria orientacional entre los vectores b_i y b_{i+1} decayendo exponencialmente con el número de enlaces n entre ellos,⁷⁶

$$\langle (b_i b_{i+n}) \rangle_{\phi} = b^2 \langle \cos(\theta(n)) \rangle_{\phi} \approx b^2 (\cos(\theta))^n \approx b^2 e^{-n\theta^2/2} \quad (1.73)$$

donde $\langle \rangle_{\phi}$ denota el promedio sobre los ángulos de torsión ϕ : La longitud característica de correlación orientacional es igual a $2/\theta^2$. El cuadrado del ángulo $\theta(n)$ entre dos enlaces

separados por n enlaces a lo largo de la cadena es igual $n\theta^2$, siendo resultado directo de la aleatoriedad de la distribución de ángulos de torsión.

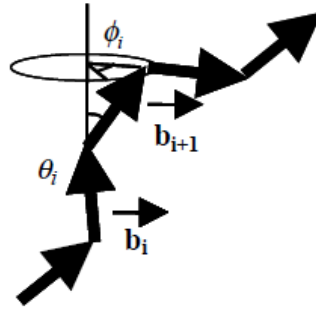


Figura 1.13 Conformación de una cadena de polielectrolito con una distribución arbitraria de ángulos de torsión ϕ_i y ángulos de enlace θ_i , adaptado de la referencia 7.

La distancia cuadrática media entre dos monómeros de las cadenas separados por n monómeros se define por,⁷⁶

$$\langle r(n)^2 \rangle_\phi \approx \frac{8b^2}{\theta^4} \left(e^{\frac{-n\theta^2}{2}} + \frac{n\theta^2}{2} - 1 \right) \quad (1.74)$$

Para distancias cortas a lo largo de la cadena, $n\theta^2 \ll 1$, la conformación de las cadenas es próxima a una varilla con una distancia cuadrática media $\langle r(n)^2 \rangle_\phi \approx b^2 n^2$. Para distancias mayores, $n\theta^2 \gg 1$, se pierde la memoria orientacional y las cadenas se comportan como una cadenas ideales con longitud de persistencia dada por,

$$l_p = \frac{2b}{\theta^2} \quad (1.75)$$

1.3.4 Disoluciones semidiluidas de Polielectrolitos

1.3.4.1 Concentración de solapamiento

Las cadenas de polielectrolito comienzan a solapar cuando la distancia entre ellas es del orden de su tamaño. Para cadenas donde su estrechamiento[§] no es uniforme (ver Figura 1.14), la relación entre el número de monómeros y su tamaño viene dada por ec.(1.48), la concentración de solapamiento c^* viene dada por,

$$c^* \approx \frac{N}{(R_e^F)^3} \approx b^{-3} u^{-1} f^{-2} N^{-2} \frac{1}{\ln(N/g_e)} \quad (1.76)$$

[§] El término estrechamiento para cadenas de polielectrolitos hace referencia a la existencia de cadenas con conformaciones ovilladas.

La dependencia de la concentración de solapamiento con el grado de polimerización sigue el comportamiento descrito por ec.(1.76).⁷⁴

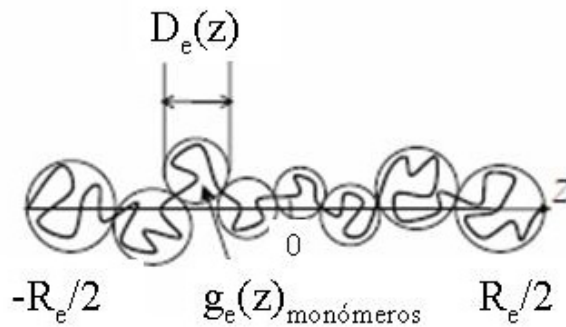


Figura 1.14 Representación esquemática de una cadena de polielectrolito no uniformemente estrechada en una disolución sin sal, adaptado de referencia 7.

1.3.4.2 Modelos de escalado para disoluciones semidiluidas de polielectrolitos

1.3.4.2.1 Longitud de correlación

Por encima de la concentración de solapamiento $c > c^*$, presenta gran importancia el valor de la longitud de correlación, ξ . El promedio de carga del volumen de correlación ξ^3 es igual a cero debido a que la carga en la sección de la cadena con g_ξ monómeros de longitud de correlación ξ se compensa por los contraiones. Las interacciones entre los volúmenes de correlación pueden ignorarse, por lo que el tamaño del blob electrostático y el estrechamiento de las cadenas se pueden estimar considerando solo interacciones electrostáticas entre volúmenes de correlación, conduciendo a que la correlación multipolar entre los volúmenes de correlación empiece con un término cuadrupolo-cuadrupolo debido a la simetría cilíndrica dentro del volumen de correlación. De esta forma, cada monómero cargado experimenta la repulsión electrostática de todos los demás monómeros cargados con el volumen de correlación y la atracción electrostática a los contraiones, esto es el modelo de célula de Katchalsky.^{6, 71} Las interacciones electrostáticas dentro de la célula de correlación con radio $\xi/2$ y longitud ξ se puede calcular suponiendo simetría cilíndrica de la célula con las cadenas a lo largo del eje del cilindro (ver Figura 1.15).

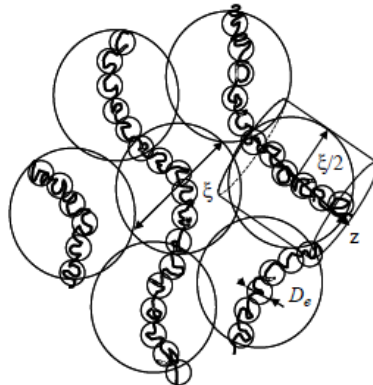


Figura 1.15 Esquema de una disolución semidiluida de polielectrolito, adaptado de referencia 7.

La interacción electrostática por monómero localizado en un punto z_m a lo largo de los ejes de la cadena se define por,

$$\begin{aligned} \frac{U_{el}}{k_B T} = & 2l_B f_*^2 \int_{D_e(z_m)/2}^{\xi/2} \frac{g_e(z)}{D_e(z)} \frac{dz}{z} + \frac{l_B f_*^2 g_e(z_m)}{D_e(z_m)} \\ & - 2\pi l_B f_* \int_{-\xi/2}^{\xi/2} dz \int_0^{-\xi/2} \frac{c_{count}(r) r dr}{\sqrt{z^2 + r^2}} \end{aligned} \quad (1.77)$$

donde f_*^2 es la densidad de carga efectiva en la cadena y $c_{count}(r)$ es el perfil de densidad de los contraiones. Los dos primeros términos de la ecuación describen la interacción electrostática entre monómeros cargados y la sección de la cadena con longitud de correlación ξ . El último término en la ecuación corresponde a la atracción del monómero cargado y los contraiones. Dado que todos los monómeros de la cadena experimentan las mismas interacciones electrostáticas en promedio (excepto los de los extremos de las cadenas), se considera que las cadenas están uniformemente estrechadas por lo que $g_e(z)/D_e(z) = g_e/D_e = \text{constante}$. Para obtener una relación de escalado entre ξ y la concentración de polímero, se asume una distribución de los contraiones $c_{count}(r) = f_* c$, obteniéndose la energía electrostática de interacción entre monómeros como,

$$\frac{U_{el}}{k_B T} \approx \frac{l_B f_*^2 g_e}{D_e} \ln \left(\frac{\xi}{D_e} \right) - l_B f_*^2 c \xi^2 \quad (1.78)$$

La energía total de interacción por monómero consiste en la parte electrostática U_{el} y en la contribución elástica por el estrechamiento de las cadenas $k_B T D_e^2 / (b^2 g_e)$ por cada blob electrostático con g_e monómeros. Viniendo dada la parte de interacción de monómeros del potencial químico por,

$$\frac{\mu}{k_B T} \approx \frac{D_e^2}{b^2 g_e^2} + \frac{l_B f_*^2 g_e}{D_e} - l_B f_*^2 c \xi^2 \quad (1.79)$$

Por minimización de la ec.(1.79) con respecto a la longitud de correlación ξ y al tamaño del blob electrostático D_e , y teniendo en cuenta el número de monómeros en el blob g_e y su tamaño, se obtiene una expresión para la longitud de correlación y el tamaño del blob electrostático como las siguientes,

$$\xi \ln^{1/6} \left(\frac{e \xi}{D_e^*} \right) \approx \left(\frac{D_e^*}{c b^2} \right)^{1/2} \quad (1.80)$$

$$D_e \approx D_e^* \ln^{-1/3} \left(\frac{e \xi}{D_e^*} \right) \quad (1.81)$$

En las dos ecuaciones anteriores se introduce el tamaño del blob electrostático para la fracción efectiva de carga $D_e^* \approx b(uf_*^2)^{-1/3}$. La longitud de correlación presenta en disoluciones semidiluidas correcciones menores con respecto a la forma obtenida por escalado $\xi \propto c^{-1/2}$,^{4, 77-80}

$$\xi \propto c^{-1/2} \ln^{-1/6} \left(\frac{ec_b}{c} \right) \propto c^{-1/2} \quad (1.82)$$

La dependencia con la concentración del número de monómeros dentro de un volumen de correlación se obtiene imponiendo la condición de empaquetamiento compacto para las cadenas, $c \approx g_\xi/\xi^3$, conduciendo a la siguiente expresión,^{4, 77-80}

$$\xi \propto c\xi^3 \propto c \ln^{-1/2} \left(\frac{e}{cD_e^*b^2} \right) \approx c^{-1/2} \ln^{-1/2} \left(\frac{ec_b}{c} \right) \quad (1.83)$$

donde c_b es la concentración a la que el blob electrostático comienza a solapar.

1.3.4.2.2 Longitud de persistencia y tamaño de cadena

Los modelos de escalado de cadenas de polielectrolitos en disoluciones semidiluidas asumen la existencia de una sola longitud de escala, ξ . Para escalas mayores a la longitud de correlación, la conformación de las cadenas se asume Gaussiana, siendo las cadenas de polielectrolitos flexibles a longitudes de escala del orden de la longitud de correlación ξ . La longitud de persistencia, l_p , se puede calcular a partir del decaimiento de la función de correlación del ángulo de enlace a lo largo del contorno de cadena,

$$\langle \cos \theta_k \rangle = \frac{\vec{b}_s \cdot \vec{b}_{s+k}}{|\vec{b}_s| |\vec{b}_{s+k}|} \propto e^{-k/l_p} \quad (1.84)$$

donde \vec{b}_s y \vec{b}_{s+k} son los vectores de los enlaces s y $s+k$. La longitud de persistencia se estima como la raíz cuadrada de la distancia cuadrática media extremo-extremo de una cadena que contiene k_p enlaces. $\langle \rangle$ indica el promedio sobre diferentes conformaciones de cadena posible.⁸¹

A longitudes de escala mayores que la longitud de correlación, la presencia de otras cadenas y contraiones apantallan las interacciones electrostáticas, conduciendo a cadenas Gaussianas con longitud de persistencia efectiva del orden de la longitud de correlación. De esta manera, de acuerdo con el modelo de escalado, una cadena en una disolución semidiluida sin sal, es un paseo al azar de blobs de correlación con tamaño dado por la siguiente expresión,^{4, 77-80}

$$R_e \approx \xi \left(\frac{N}{g\xi} \right)^{1/2} \propto N^{1/2} c^{-1/4} \ln^{-1/2} \left(\frac{ec_b}{c} \right) \propto N^{1/2} c^{-1/4} \quad (1.85)$$

1.3.4.2.3 Disoluciones semidiluidas de polielectrolitos con sal añadida

En disoluciones libres de sal la interacción electrostática se encuentra apantallada a longitudes de escala del orden de la longitud de correlación ξ . Este apantallamiento se debe a que la longitud de Debye debida a los contraiones, $\kappa^{-1} = (4\pi l_B f_* c)^{-1/2}$, es mayor a la longitud de correlación, cuando el sistema se encuentre por debajo del umbral de condensación de contraiones. Para el caso de disolventes Θ , la condensación ocurre para polielectrolitos fuertemente cargados cuando el parámetro $uf^{1/2} \gg 1$, sin embargo, para polielectrolitos débilmente cargados como consecuencia de que $uf^{1/2} \ll 1$, la condensación es despreciable. Para este caso, es necesario introducir la contribución correspondiente a las secciones de las cadenas en la longitud de Debye, dividiendo cada cadena en subsecciones de tamaño κ^{-1} . Las cargas de las subsecciones interactúan fuertemente y contribuyen de manera coherente al apantallamiento como una gran carga Z ,

$$Z \approx \frac{f_* g_e \kappa^{-1}}{D_e} \approx \xi \left(\frac{f_*}{u} \right)^{1/3} \frac{1}{\kappa b} \quad (1.86)$$

La concentración de cada sección se define por,

$$c_Z \approx \frac{cf_*}{Z} \quad (1.87)$$

Si se asume que cada sección contribuye de manera independiente al apantallamiento, se puede utilizar la expresión de la longitud de Debye para iones multivalente para estimar la longitud de apantallamiento electrostático,

$$\kappa^{-1} = \left[4\pi l_B (f_* c + c_Z Z^2) \right]^{-1/2} \approx (4\pi l_B c f_* Z^2)^{-1/2} \quad (1.88)$$

Cuando $Z \gg 1$, la principal contribución al apantallamiento es la sección de las cadenas, esta se puede obtener de manera autoconsistente introduciendo la ec.(1.86) en ec.(1.88),⁷⁸

$$\kappa^{-1} = \left(4\pi l_B c \frac{cg_e}{D_e} \right)^{-1/3} \approx (uf_*^2)^{-2/9} c^{-1/3} \quad (1.89)$$

La longitud de Debye debida a la sección de las cadenas κ_Z^{-1} es menor que la longitud de correlación, por lo que es menor que la sección de una cadena dentro del volumen de Debye $c_Z \kappa_Z \ll 1$, contradiciendo la teoría de Debye-Hückel. En disoluciones

semidiluidas, la longitud de Debye debida a las contraiones es mayor que la longitud de correlación de las disoluciones, mientras que la longitud de apantallamiento debida a las secciones de las cadenas es menor que la longitud de correlación, pudiéndose concluir que cuando el apantallamiento de los contraiones es muy débil, pero el apantallamiento debido a las cadenas es muy fuerte, la longitud de apantallamiento electrostática es del orden de la distancia entre cadena ξ . Esto permite que la longitud de apantallamiento electrostática r_{scr} se puede encontrar de manera autoconsistente asumiendo que el número de contraiones e iones de sal dentro de un volumen de radio similar a r_{scr} es igual a la carga Z ,

$$c_{ion} r_{scr}^3 \approx (cf_* + 2c_s) r_{scr}^3 \approx Z \quad (1.90)$$

Para disoluciones semidiluidas, la carga efectiva de una sección de cadena dentro de la longitud de apantallamiento electrostático se define por,

$$Z \approx \frac{f_* g_e r_{scr}}{D_e} \approx \left(\frac{f_*}{u} \right)^{1/3} \frac{r_{scr}}{b} \quad (1.91)$$

Por sustitución de la ec.(1.91) en la ec.(1.90) se puede establecer una relación entre la longitud de apantallamiento electrostático y la concentración de iones,

$$r_{scr} \approx \left(\frac{f_*}{u} \right)^{1/6} b^{-1/2} (cf_* + 2c_s)^{-1/2} \approx \xi_0(c) \left(1 + \frac{2c_s}{f_* c} \right)^{-1/2} \quad (1.92)$$

donde la longitud de correlación $\xi_0(c)$ de una disolución sin sal se obtiene por,

$$\xi_0(c) \approx b (u f_*^2)^{-1/6} (cb^3)^{-1/2} \quad (1.93)$$

Usando lo anterior, se puede calcular la longitud de correlación de disoluciones semidiluidas en presencia de sal, su cálculo se basa en que la conformación en presencia de sal para escalas menores que la longitud de apantallamiento es de tipo varilla y consiste en $g_{scr} = g_e r_{scr} / D_e$ monómeros, mientras que para tamaños mayores a la longitud de apantallamiento, pero menores que la longitud de correlación, la sección de la cadena obedece a un paseo al azar, para escalas mayores que la longitud de correlación la cadena puede considerarse ideal. Esto conduce a la siguiente expresión para la longitud de correlación en disoluciones con sal,

$$\begin{aligned} \xi(c) &\approx r_{scr} \left(\frac{g_\xi}{g_{scr}} \right)^{3/5} \approx r_{scr} \left(\frac{D_e g_\xi}{r_{scr} g_e} \right)^{3/5} \approx \\ &\approx b (cb^3)^{-1/2} (u f_*^2)^{-1/6} \left(1 + \frac{2c_s}{c f_*} \right)^{1/4} \approx \xi_0(c) \left(1 + \frac{2c_s}{c f_*} \right)^{1/4} \end{aligned} \quad (1.94)$$

donde g_ξ es el número de monómeros en un volumen de correlación. La dependencia de la longitud de correlación con la concentración, para concentraciones de sal elevadas es similar al de polímeros sin carga $\xi \propto c^{-3/4}$. Para concentraciones de sal moderadas, la ec.(1.94) reproduce los resultados de disoluciones sin sal $\xi \propto c^{-1/2}$. Todo esto permite que cualquier cantidad X de disoluciones de polielectrolitos con sal se pueda reproducir en términos de la misma propiedad en ausencia de sal, X_0 ,

$$X = X_0 \left(1 + \frac{2c_s}{f_* c} \right)^\alpha \quad (1.95)$$

1.4. COMPLEJOS INTERPOLIELECTROLITOS (IPEC)

Los complejos interpolielectrolitos son complejos formados por la interacción de un polielectrolito catiónico y otro aniónico, siendo la forma más simple para formarlos, la mezcla de disoluciones acuosas de ambos polielectrolitos.¹⁹

La estructura de los complejos interpolielectrolito se encuentra determinada por la rápida cinética del proceso, ocultando los efectos de diferentes parámetros como pueden ser el régimen de mezcla, las condiciones del medio y las características de los polielectrolitos.

1.4.1 Fundamentos Físicos de la Formación de Complejos Interpolielectrolitos

La mezcla de disoluciones de polianiones y policationes conduce directamente a la formación de complejos interpolielectrolitos tras la correspondiente liberación de contraiones, siendo principalmente la fuerza directora de la formación de los complejos la ganancia de entropía como consecuencia de la liberación de los contraiones. Sin embargo, pueden aparecer adicionalmente otras interacciones como enlaces de hidrógeno o hidrofóbicas. Desde un punto de vista energético, la formación de complejos puede ser incluso un proceso endotérmico.

La reacción de formación de los complejos se podría describir como se muestra en la Figura 1.16,

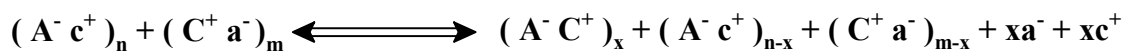


Figura 1.16 Reacción de formación de un complejo interpolielectrolito.

donde A^- , C^+ hacen referencia a los grupos cargados de los polielectrolitos; a^- , c^+ corresponden a los contraiones de las cadenas; m , n son los números de grupos aniónicos y catiónicos en disolución. A partir de estas definiciones se puede expresar la razón de mezclado X como m/n o n/m , otro parámetro de interés es el grado de conversión θ_c que se define por x/n cuando $n < m$, o por, x/m cuando $n > m$. El grado de conversión del

equilibrio viene determinado por el número de grupos iónicos que se encuentran totalmente enlazados con un polielectrolito de carga opuesta, junto al grado de conversión otro parámetro importante de la estructura de los complejos es la razón de mezclado. Incluso para complejos preparados con cantidades estequiométricas de ambos polielectrolitos, el enlace puede producirse de forma en la que se requiera la presencia de contraiones en la estructura, lo que conduce a la aparición de fenómenos de sobrecompensación de carga de los complejos.

Las estructuras de los complejos son muy variadas, siendo dependientes de las características de los componentes empleados y de las condiciones externas de la reacción, existiendo dos modelos límites discutidos en la literatura en lo referente a las estructuras de los complejos.⁸²

- Estructura tipo escalera: en esta estructura los complejos se forman a nivel molecular por adaptación conformacional de las cadenas.
- Estructura tipo “huevos revueltos”: en esta estructura se unen un elevado número de cadenas para formar la partícula.

1.4.2 Teoría de la complejación de polielectrolitos

A pesar de la existencia de un amplio desarrollo experimental referente a la complejación de polielectrolitos, existen pocas aproximaciones teóricas para explicarla. En el caso de que los polielectrolitos empleados en la formación de los complejos sean débiles, la interacción electrostática que se produce es débil, pudiéndose utilizar para su explicación una teoría similar a la de Debye-Hückel.⁸³

1.4.2.1 Teoría de Debye-Hückel para complejos interpolielectrolito

El punto de partida para la teoría de Debye-Hückel es considerar que las fluctuaciones de carga para la formación de los complejos son pequeñas y pueden tratarse como un desarrollo que se encuentra truncado al segundo orden de la energía libre, esto es consistente sólo si la fracción de los monómeros cargados f_+ y f_- en los dos polímeros que forman el complejo es pequeña. Los complejos en disolución se encuentran formados al menos por cinco componentes, el disolvente, los dos polímeros a concentraciones c_+ y c_- , y los respectivos contraiones de concentraciones n_+ y n_- , considerando como contraiones todos los pequeños iones que se encuentran en la disolución, considerándose en el caso de la existencia de sales añadidas como similares a los contraiones del polímero, apareciendo una única limitación en la disolución que es la electroneutralidad $n_+c_+ = n_-c_-$. Por simplificación para el estudio aquí planteado se utilizarán polímeros con igual número de monómeros N , igual fracción de monómeros cargados f y con la igual concentración $c_+ = c_- = c$ y $n_+ = n_- = n$.

El cálculo de la energía libre se realiza por desarrollo de la energía libre de la disolución en una determinada conformación al orden más bajo en potencias de las fluctuaciones de concentración y posteriormente se suma sobre todas las posibles fluctuaciones de concentración. Para el caso en el que se añaden elevadas concentraciones del sal ($n \gg c$), las interacciones que se producen son atractivas y conducen a la precipitación de los complejos; esta precipitación conduce a una separación de fases entre una fase rica en polímero y una fase diluida que esencialmente no contiene polímero pero sí pequeños iones (sales). Los resultados que se obtienen son similares a la teoría estándar de Debye-Hückel, definiéndose las diferencias de presión osmótica entre el complejo y la fase diluida según la siguiente expresión,

$$\Pi_{el} = -\frac{k_B T}{\xi^3} \quad (1.96)$$

donde ξ es la longitud de correlación electrostática. En el equilibrio la presión osmótica debe ser igual en ambas fases, siendo balanceada la presión osmótica electrostática por la presión osmótica de volumen excluido en el complejo, para polímeros Gaussianos, sería $\Pi_{ev} = -k_B T/\xi$, quedando la concentración en el complejo definida por,

$$c_{compl} \sim \frac{f^2}{a^2 n w^{3/4}} \quad (1.97)$$

donde w hace referencia a la estequiometría del complejo. En el caso que N sea pequeño, la entropía traslacional de las cadenas debe incluirse en el balance de presiones, estabilizando las disoluciones homogéneas cuando es del orden de la interacción electrostática atractiva. La formación de los complejos solo se produce cuando,

$$\frac{n^2 a^2 w^{3/4}}{f^4} < 1 \quad (1.98)$$

Si el peso molecular es demasiado pequeño o la fracción de monómeros cargados demasiado baja, la mezcla de polielectrolitos de distinta carga es soluble en agua.

Para un estudio más detallado de los complejos es importante tener en cuenta las interacciones no electrostáticas entre los polímeros que se caracterizan por el parámetro de interacción de Flory, χ . Esta interpretación conduce a la separación en dos fases cada una más enriquecida en uno de los componentes. Existe una competencia entre la transición de complejación y de desmezclado. Para la transición de complejación el parámetro de orden es la concentración de polímero total $c_+ + c_-$, mientras que para la transición de desmezclado el parámetro de orden es la densidad de carga $\rho_{compl} = c_+ - c_-$.

1.4.3 Complejos solubles en agua

Los primeros estudios de complejos interpolielectrolitos solubles en agua fueron realizados por Kabanov⁸⁴ y Tsuchida⁸⁵ Bajo las condiciones apropiadas de fuerza iónica, es posible formar complejos solubles no estequiométricos entre polielectrolitos con grupos iónicos débiles y de pesos moleculares diferentes, estos complejos presentan estructura tipo escalera. La presencia de pequeñas cantidades de sal permite reorganizaciones y procesos de intercambio, provocando que la reacción sea un equilibrio termodinámico, que conduce a la distribución de las cadenas cortas entorno a las largas. La adición de más sal provoca el hinchamiento de los complejos como consecuencia del apantallamiento de las cargas. Cuando se alcanza una concentración de sal crítica, se produce la precipitación de los complejos,⁸⁶ incluso a concentraciones muy elevadas de sal puede llegarse a la redisolución de las especies individuales. El efecto del pH es análogo.⁸⁴

Mientras que los complejos interpolielectrolitos presentan cierta estabilidad a baja fuerza iónica, pueden tomar parte en reacciones de intercambio y sustitución al aumentar la fuerza iónica, estos fenómenos se producen mayoritariamente con especies de alto peso molecular. Los complejos interpolielectrolito se consideran “sistemas vivos” que reaccionan a los cambios del medio.

1.4.4 Dispersión de complejos altamente agregados

La preparación de complejos solubles requiere condiciones especiales, no presentando mucho interés práctico. Generalmente, la formación de complejos entre polielectrolitos fuertes conduce a sistemas altamente agregados o a sistemas macroscópicos floculados. Sin embargo, en disoluciones altamente diluidas la agregación para en el nivel coloidal.

1.4.4.1 Estequiometría de los Complejos

En el caso de complejos formados por polielectrolitos altamente cargados en la mayoría de los casos se produce una estequiometría 1:1, aunque a pesar de este tipo de estequiometría suele aparecer una elevada sobrecompensación en este tipo de sistemas.⁸⁷

1.4.4.2 Estructura de los complejos interpolielectrolitos

1.4.4.2.1 Formación de complejos

La formación de complejos empleando disoluciones con una concentración entorno a $1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ conduce a la formación de dispersiones de complejos con forma esférica para razones de mezclado no estequiométricas. Estas partículas consisten en un core interno de carga neutra rodeado de una coraza formada por el exceso de componentes que produce estabilización electrostática.

Los parámetros estructurales (masa, tamaño, densidad de la estructura) cambian ligeramente cuando la razón de mezclado se incrementa por encima de $X=0.9$, produciendo un decrecimiento en la masa y el tamaño de los complejos aunque la densidad permanece constante. El decrecimiento en la masa de las partículas se debe al consumo del exceso de componentes, no produciéndose un crecimiento de las nuevas partículas sino una aparición de nuevas partículas. Fenómenos de agregación secundaria y floculación macroscópica aparecen cuando se alcanzan razones de mezclado de $X=1$.

En agua pura la formación de estos complejos se encuentra gobernada principalmente por procesos cinéticos, conduciendo a estructuras congeladas lejos del equilibrio termodinámico.

1.4.4.3 Efecto de la sal

1.4.4.3.1 Formación de complejos de polielectrolitos en presencia de sal

El apantallamiento que produce la sal en las interacciones electrostáticas, conduce a procesos de reorganización, generándose partículas altamente agregadas.⁸⁸ El empleo de fuerzas iónicas elevadas produce fenómenos de agregación secundaria, incrementando la masa y el tamaño de los agregados, pudiéndose controlar el grado de agregación de los complejos por la cantidad de sal añadida durante la formación de los complejos.

1.4.4.3.2 Tratamiento con sal de los complejos tras su formación

El efecto de la adición de sal a los complejos interpolielectrolitos previamente formados es dependiente del sistema estudiado.⁸⁹

Para el caso de complejos formados entre polielectrolitos fuertes aparecen fenómenos que van desde la agregación secundaria hasta la floculación macroscópica. La estabilidad coloidal por la adición de sal decrece drásticamente con los incrementos en la razón de mezclado. Para entender esto se debe tener en cuenta la pérdida de tamaño de la coraza externa del complejo y la reducción de la sobrecompensación de carga. Sin embargo, para el caso de polielectrolitos formados con polianiones débiles se produce un hinchamiento y posterior disolución tras una concentración de sal crítica, esta concentración salina depende de la densidad de carga de los componentes empleados.

1.4.4.4 Potenciales aplicaciones de los complejos en disolución

Los complejos interpolielectrolitos pueden prepararse en un amplio rango de masa, tamaño y densidad estructural, mientras que por otro lado se pueden controlar su comportamiento por parámetros externos tales como la fuerza iónica, el pH del medio o la temperatura. Todo esto hace que los complejos puedan presentar un gran interés como sistemas transportadores de medicamentos, enzimas o DNA, dado que las especies cargadas pueden integrarse fácilmente dentro de las partículas de los complejos.

1.5 ADSORCIÓN DE POLIELECTROLITOS EN SUPERFICIES

1.5.1 Historia de los modelos de adsorción de polielectrolitos

La adsorción de polímeros cargados sobre superficies cargadas e interfases es un problema clásico de la física de polímeros, siendo objeto de un profundo estudio tanto teórico como experimental.^{15, 32, 90-92} El interés en este problema se deriva de la gran importancia que presenta en diferentes áreas de las ciencias naturales.

Uno de los primeros cálculos analíticos de adsorción de polielectrolitos fue realizado por Wiegel.⁹³ Asumiendo estadística Gaussiana para las cadenas de polielectrolitos calculó el umbral de adsorción y el espesor como función de la concentración de sal. La interacción entre monómeros cargados fue introducida por Muthukumar.⁹⁴ Las teorías de escalado para polielectrolitos débilmente cargados cerca de una superficie con carga fue propuesta por Borisov et al.,⁹⁵ mostrando las diferentes escalas de tiempo implicadas en la adsorción de poliones. El detalle de las propiedades interfaciales en la adsorción de una sola cadena fue introducido por Beltran et al.⁹⁶

La teoría de Hoeve^{97, 98} para la adsorción de polímeros neutros fue generalizada por Hesselink,⁹⁹ introduciendo la interacción electrostática en la función de partición de polímeros neutros adsorbidos y considerando la energía libre total como la suma de las contribuciones electrostáticas y no electrostáticas. Esta teoría predice el incremento de la adsorción al incrementar la concentración salina.

La gran cantidad de trabajos teóricos sobre la adsorción de múltiples cadenas se han realizado empleando el método del campo autoconsistente (SCF).⁹¹ La distribución de densidad de polímero está acoplada en dichas teorías al potencial electrostático local a través de la combinación de la ecuación de Poisson-Boltzmann y la ecuación de Edwards que describe la conformaciones de los polímeros en un potencial efectivo externo. Los primeros en aplicarlo fueron Van der Schee y Lyklema¹⁰⁰ y Evers et al.,¹⁰¹ mostrando sus estudios que la repulsión entre cargas conducía a películas muy delgadas; este espesor aumentaba cuando se apantallaban las repulsiones añadiendo sal. Bohmer et al.¹⁰² extendieron los trabajos anteriores a polielectrolitos débiles.

La adsorción de polielectrolitos también ha sido estudiada usando la aproximación de dominancia del estado fundamental del método del campo autoconsistente. Varoqui et al. obtuvieron soluciones linealizadas de las ecuaciones de Poisson-Boltzmann y de Edwards.¹⁰³ Ellos consideraron la conformación de un polielectrolito débilmente cargado en la interfase líquido-sólido y calcularon la isoterma y el perfil de concentraciones cerca de la interfase cargada. La resolución numérica de la ecuación no lineal de Poisson-Boltzmann fue presentada por Borukhok et al., calculando la concentración entre dos superficies cargadas y la interacción efectiva entre superficies cargadas.¹⁰⁴ Resultados

analíticos sobre el perfil de densidades empleando la aproximación de respuesta lineal fueron obtenidos por Chatellier y Joanny.¹⁰⁵

Badford et al. intentaron describir la naturaleza irreversible de la adsorción de polielectrolitos,¹⁰⁶ proponiendo un modelo en que el perfil de densidad de polímero se variaba por incremento de las concentraciones poliméricas. En cada incremento, la cantidad adsorbida permanece constante pero el perfil del bulk se equilibra cuanto más polímero se adsorbe.

La cinética de adsorción fue investigada por Cohen-Stuart et al.,¹⁰⁷ desarrollando una teoría basada en el origen electrostático de la barrera que se encuentran los polielectrolitos en su movimiento hacia la superficie. El tamaño de la barrera se calculó por un modelo de campo autoconsistente,⁹¹ prediciendo un equilibrio en la adsorción para concentraciones de sal altas y moderadas. Sin embargo, a baja concentración de sal no se alcanza durante el tiempo experimental.

El interés actual en el estudio de la adsorción de polielectrolitos,¹⁰⁸ se debe en parte a la importancia que ha tomado el proceso de construcción de multicapas por ensamblaje capa a capa. Este tipo de experimentos presentan una cuestión importante que es la inversión de cargas. Uno de los modelos de inversión de carga en las películas adsorbidas fue realizado por Joanny,¹⁰⁹ que utiliza la ecuación de campo medio de Edwards para una cadena de polielectrolitos en un potencial externo efectivo junto con la ecuación de Poisson-Boltzmann, mostrando que la sobrecarga es proporcional al espesor e inversamente proporcional a la longitud de Debye.

Sin embargo, la aproximación del campo autoconsistente falla para describir capas semidiluidas y diluidas bidimensionales adsorbidas donde las cadenas forman un líquido fuertemente correlacionado.⁵⁴ Una buena aproximación para estos casos es emplear un modelo de célula de Wigner-Seitz rodeando a cada cadena en la capa adsorbida diluida y secciones de una cadena en una capa semidiluida.¹⁰⁸ Partiendo de esta aproximación la sobrecarga depende del tamaño de la célula de Wigner-Seitz pudiendo ser mayor que la densidad de carga superficial.

1.5.2 Fallos de los métodos del campo autoconsistente para describir la adsorción de polielectrolitos.

Si se considera la adsorción de cadenas con un grado de polimerización N y una fracción de carga f desde una disolución diluida sobre una superficie con carga de signo opuesto σ_{surf} , cuando la densidad de carga de la superficie es muy baja las cadenas reemplazarán a los contraiones de la superficie, apantallándola. La cantidad de material adsorbido en este régimen de preadsorción disminuye con la distancia z a la superficie, verificando la solución de Gouy-Chapman de la ecuación no lineal de Poisson-Boltzmann,

$$c_{ch}(z) = \frac{1}{fN} \frac{\sigma_{surf} \lambda_{GC}}{(z + \lambda_{GC})^2} \quad (1.99)$$

Pudiéndose escribir la longitud de Gouy-Chapman λ_{GC} para un polión de valencia Nf como sigue,

$$\lambda_{GC} = \frac{1}{2\pi l_B Nf \sigma_{surf}} \quad (1.100)$$

El perfil de densidades de las cadenas, $c_{ch} \approx l_B \sigma_{surf}$ es casi constante con la distancia λ_{GC} desde la superficie. La distancia promedio entre dos cadenas vecinas R_{neigh} dentro de la longitud de Gouy-Chapman desde la superficie, se puede estimar como $R_{neigh} \approx c_{ch}^{-1/3}$. Esta capa formada es diluida con una separación entre macroiones R_{neigh} mayor que su tamaño R_e . La repulsión electrostática entre dos poliones que llevan una carga eNf separados una distancia R_{neigh} , se define por,

$$U_{el} \approx k_B T \frac{l_B (Nf)^2}{R_{neigh}} \approx k_B T \left(\frac{\sigma_{surf}}{\sigma_{WC}} \right)^{2/3} \quad (1.101)$$

La repulsión electrostática es más débil que la energía térmica cuando la densidad de carga de la superficie es baja

$$\sigma_{WC} \approx l_B^{-2} f^{-3} N^{-3} \quad (1.102)$$

A baja densidad de carga superficial $\sigma_{surf} < \sigma_{WC}$, la aproximación clásica de Poisson-Boltzmann funciona bien para describir la distribución de cadenas cerca de la superficie. Pero, en el caso de $\sigma_{surf} > \sigma_{WC}$, la repulsión entre cadenas es mayor que la energía térmica, lo que fuerza a una organización en forma de un líquido de Wigner altamente correlacionado sobre la superficie cargada.⁴⁸

1.5.3 Capas adsorbidas bidimensionales

1.5.3.1 Régimen diluido

En capas adsorbidas bidimensionales la distancia entre cadenas R_{neigh} es mayor que el tamaño R_e . La energía electrostática total de una cadena adsorbida incluye la atracción electrostática (U_{att}) entre las cadenas y la superficie de densidad de carga σ_{surf} , y la repulsión entre cadenas (U_{rep}),

$$\frac{U_{att}}{k_B T} \approx -l_B Nf \sigma_{surf} \int_0^\infty dr r e^{-r/r_D} = l_B Nf \sigma_{surf} r_D \quad (1.103)$$

$$\frac{U_{\text{rep}}}{k_B T} \approx \frac{l_B (Nf)^2}{R_{\text{neigh}}^2} \int_R^\infty dr r e^{-r/r_D} = \frac{l_B (Nf)^2 r_D}{R_{\text{neigh}}^2} e^{-r/r_D} \quad (1.104)$$

La energía electrostática total de una capa adsorbida de área superficial S es la suma de las contribuciones de todas las cadenas,

$$\frac{U_{\text{cell}}}{k_B T} \approx S l_B N f r_D \left[\frac{1}{2} \frac{Nf}{R_{\text{neigh}}^4} e^{-R_{\text{neigh}}/r_D} - \frac{\sigma_{\text{surf}}}{R_{\text{neigh}}^2} \right] \quad (1.105)$$

El factor $1/2$ delante del primer término se incluye para evitar contar dos veces las interacciones repulsivas entre cadenas. La dependencia del tamaño de la célula R_{neigh} con la concentración salina se deduce mediante minimización de la energía electrostática con respecto a R_{neigh} . El tamaño de equilibrio de la célula corresponde al mínimo de energía electrostática,

$$e^{-R_{\text{neigh}}/r_D} \left[\frac{1}{2} + \frac{R_{\text{neigh}}}{4r_D} \right] \approx \sigma_{\text{surf}} \quad (1.106)$$

Para baja concentración salina, el tamaño de la célula R_{neigh} tiene una débil dependencia con r_D , quedando como se muestra a continuación,

$$R \approx R_0 \approx \sqrt{Nf / \sigma_{\text{surf}}}, \text{ baja concentración de sal } r_D > \sqrt{Nf / \sigma_{\text{surf}}} \quad (1.107)$$

En este régimen de concentración de sal, la célula es casi neutra. Pudiéndose desarrollar la parte izquierda de la ec.(1.105) en una serie de potencias de R_{neigh}/r_D , quedando la sobrecarga de la superficie según la siguiente ecuación,

$$\delta\sigma_{\text{surf}} \approx \frac{Nf}{R_{\text{neigh}}^2} - \sigma_{\text{surf}} \approx \frac{\sqrt{Nf \sigma_{\text{surf}}}}{r_D} \quad (1.108)$$

La ecuación implica que la carga superficial efectiva en el cruce entre baja y alta concentración de sal ($r_D \approx R_0$) es del mismo orden de magnitud que la densidad superficial base σ_{surf} , pero de signo opuesto.

La energía de adsorción de una cadena incluye la repulsión con otras cadenas y la atracción de la superficie,

$$\begin{aligned} \frac{\epsilon_{\text{ads}}}{k_B T} &\approx l_B r_D Nf \left(\frac{Nf}{R_{\text{neigh}}^2} e^{-R_{\text{neigh}}/r_D} - \sigma_{\text{surf}} \right) \\ &\approx -\frac{l_B (Nf)^2}{R_{\text{neigh}}^2} \approx -l_B \sigma_{\text{surf}}^{1/2} (Nf)^{3/2} \end{aligned} \quad (1.109)$$

La ecuación anterior muestra que a baja concentración de sal cada cadena adsorbida solo interacciona con la superficie. Usando dicha aproximación es posible estimar la energía de adsorción de una cadena cuyo centro de masa se encuentra localizada a una distancia z ($z \ll R_{\text{neigh}}$) de la superficie,

$$\frac{\epsilon_{\text{ads}}}{k_B T} \approx l_B Nf \int_0^R \frac{rdr}{\sqrt{r^2 + z}} \approx -l_B \sigma_{\text{surf}}^{1/2} (Nf)^{3/2} \left(1 - \frac{z}{R_{\text{neigh}}} \right) \quad (1.110)$$

Las cadenas se encuentran fuertemente atraídas a la superficie con una energía de enlace $|\epsilon_{\text{ads}}| \gg k_B T$ siempre que $\sigma_{\text{surf}} > \sigma_{\text{WC}}$. La atracción electrostática de las cadenas con respecto a la superficie $\epsilon_{\text{ads}} \approx k_B T (N/g_e^0) R_e/R_{\text{neigh}}$ es más débil que la propia interacción electrostática de una cadena $k_B T (N/g_e^0)$, en el caso de que las cadenas adsorbidas no solapen. Esto conduce a que la interacción no sea lo suficientemente fuerte para perturbar la estructura interna de las cadenas, modificando solo los grados de libertad traslacionales y orientacionales de los polielectrolitos, que se encuentran en un espesor dado por,

$$H \approx \frac{1}{l_B \sigma_{\text{surf}} Nf} \quad (1.111)$$

Dentro del espesor ($z \ll H$), la variación de la energía de adsorción es del orden de la energía térmica. La probabilidad de encontrar las cadenas fuera de dicha región H es exponencialmente baja. La longitud de escala de localización H es del orden de la longitud de Gouy-Chapman. Las cadenas de polielectrolitos se adsorben en la superficie cuando H es del orden del tamaño transversal de las cadenas $bN^{1/2}$, esto se produce cuando la densidad de carga superficial σ_{def} es,

$$\sigma_{\text{def}} \approx \frac{1}{bl_B N^{-3/2} f} \quad (1.112)$$

Cuando la densidad de carga superficial es elevada $\sigma_{\text{surf}} > \sigma_{\text{def}}$, la atracción electrostática a la superficie se encuentra comprendida en el espesor H perpendicular a la carga superficial. El espesor de la cadena es determinado por el balance entre la entropía de confinamiento de la cadena $k_B T N b^2/H^2$ con la atracción a la superficie cargada $\epsilon_{\text{ads}}(H)$, dando un espesor de la cadena independiente del grado de polimerización,

$$H \approx \frac{b^{2/3}}{(l_B \sigma_{\text{surf}} f)^{1/3}} \quad (1.113)$$

Cuando el $r_D < (Nf/\sigma_{\text{surf}})^{1/2}$, la interacción de la cadena se produce con la parte de la superficie que se encuentra a una distancia igual a r_D , viniendo el tamaño de la célula R_{neigh} que minimiza la energía electrostáticas de las cadenas adsorbida dado por,

$$R \approx r_D \ln \left(\frac{Nf}{\sigma_{\text{surf}} r_D^2} \right), \text{ alta concentración de sal } r_D < \sqrt{Nf / \sigma_{\text{surf}}} \quad (1.114)$$

La densidad de carga superficial efectiva (pudiendo ser mucho mayor que la densidad de carga superficial base) para un régimen de alta concentración se define por,

$$\delta \sigma_{\text{surf}} \approx \frac{Nf}{R_{\text{neigh}}^2} - \sigma_{\text{surf}} \approx \frac{f \sigma_{\text{surf}}}{r_D^2} \quad (1.115)$$

Las cadenas de polielectrolitos en las capas adsorbidas comienzan a solapar cuando el tamaño de la célula R_{neigh} es comparable al tamaño de las cadenas R_e . Para bajas concentraciones de sal la densidad de superficial de solapamiento se define por,

$$\sigma_{\text{surf}}^* \approx \frac{1}{b^2 u^{2/3} N f^{1/3}} \quad (1.116)$$

1.5.3.2 Régimen semidiluido

Por encima de la densidad de carga superficial de solapamiento, el material adsorbido forma una disolución bidimensional semidiluida con espaciado entre vecinos dado por ξ . La repulsión provoca el estrechamiento de las cadenas a lo largo de la superficie adsorbente a una longitud de escala mayor que el tamaño del blob electrostático D_e^0 . Para longitudes de escala menores a ξ las cadenas se colocan en forma de ordenamiento extendido de blobs electrostáticos, con conformación análoga a la de una disolución semidiluida. La energía electrostática de la capa adsorbida se puede definir por,

$$\frac{U_{\text{cell}}}{k_B T} \approx S l_B r_D g_\xi f \left[\frac{g_\xi f}{2 \xi^4} e^{-\xi/r_D} - \frac{\sigma_{\text{surf}}}{\xi^2} \right] \quad (1.117)$$

Por minimización de la energía electrostática con respecto a la distancia entre cadenas ξ , y teniendo en cuenta el número de monómeros en un blob de correlación se puede obtener una ecuación que relaciona la distancia entre cadenas, el radio de Debye, y la densidad de carga superficial,

$$\frac{f^{1/3}}{\xi b u^{1/3}} \left[1 + \frac{\xi}{2 r_D \xi^4} \right] e^{-\xi/r_D} \approx \sigma_{\text{surf}} \quad (1.118)$$

A baja concentración de sal ($r_D > \xi$) la distancia entre cadenas quedaría,

$$\xi \approx \frac{f^{1/3}}{u^{1/3} b \sigma_{\text{surf}}}, \text{ baja concentración de sal } r_D > f^{1/3} / (u^{1/3} b \sigma_{\text{surf}}) \quad (1.119)$$

La sobrecarga superficial $\delta\sigma_{\text{surf}}$ en esta región sería,

$$\delta\sigma_{\text{surf}} \approx \frac{\xi \sigma_{\text{surf}}}{r_D} \approx \frac{f^{1/3}}{u^{1/3} b r_D} \quad (1.120)$$

A alta concentración de sal $r_D < f^{1/3} / (u^{1/3} b \sigma_{\text{surf}})$, se obtendría,

$$\xi \approx r_D \ln \left(\frac{f^{1/3}}{u^{1/3} b \sigma_{\text{surf}}} \right) \quad (1.121)$$

El espesor H de las cadenas en una película semidiluida adsorbida sigue el mismo escalado que para el caso de películas diluidas, $H \sim \sigma_{\text{surf}}^{1/3}$.

Los blobs electrostáticos empiezan a solapar a concentraciones para las cuales el tamaño de célula ξ es del orden del tamaño del blob electrostático D_e^0 . El solapamiento entre blobs electrostáticos ocurre para densidad superficial dada por,

$$\sigma_e \approx \frac{f g_e^0}{(D_e^0)^2} \approx \frac{f}{b^2} \quad (1.122)$$

Para altas densidades de carga superficial las cadenas adsorbidas forman una capa adsorbida tridimensional.

1.5.4 Capas adsorbidas tridimensionales

Para densidades superficiales elevadas ($\sigma_{\text{surf}} > \sigma_e$), la atracción electrostática por una superficie cargada es lo suficientemente fuerte para comprimir las cadenas a una escala inferior al tamaño del blob electrostático D_e^0 , formando las cadenas una disolución concentrada cerca de la superficie cargada, dominando la interacción electrostática de polielectrolitos con el campo efectivo creado por otras cadenas sobre la energía electrostática de la cadena, de este modo la distribución de polímero y el potencial electrostático se pueden obtener empleando aproximaciones de campo medio. Con esta aproximación la densidad de polímeros $c(z)$ y de pequeños iones $c_a(z)$ depende solamente

de la distancia z a la superficie cargada, siendo correcta cuando la concentración local de polímero es mayor que en el interior del blob, $b^{-3}u^{1/3}f^{2/3}$.

En este régimen, la concentración local de polímero se obtiene por balance de la atracción electrostática con la carga superficial con la repulsión de tres cuerpos monómero-monómero,

$$b^6 c(z)^3 \approx f c(z) \varphi(z) \Rightarrow c(z) \approx b^{-3} \sqrt{f \varphi(z)} \quad (1.123)$$

La concentración de iones de sal en la capa adsorbida satisface la distribución de Boltzmann

$$c_{\pm}(z) \approx c_s e^{\pm \varphi(z)} \approx_{\varphi(z) \ll 1} c_s [1 \pm \varphi(z)] \quad (1.124)$$

donde c_s es la concentración de sal en el bulk. El potencial electrostático puede definirse por la ecuación de Poisson,

$$\frac{d^2 \varphi(z)}{dz^2} = 4\pi l_B [f c(z) + c_-(z) - c_+(z)] \approx \frac{d\varphi(z)}{r_D^2} + \frac{4\pi u f^{3/2}}{b^2} \sqrt{\varphi(z)} \quad (1.125)$$

$$\left. \frac{d\varphi(z)}{dz} \right|_{z=0} = -4\pi l_B \sigma_{\text{surf}} \quad (1.126)$$

La solución de la ec.(1.125) conduce al perfil de distribución de polímero en la capa adsorbida dada por,

$$c(z) \approx b^{-3} \sqrt{f \varphi(z)} = \frac{16\pi}{3} \frac{u f^2 r_D^2}{b^5} \sinh\left(\frac{H-z}{4r_D}\right) \quad (1.127)$$

donde el espesor H , se obtiene de las condiciones de contorno,

$$\frac{64\pi}{3} \frac{u f^3 r_D^3}{b^3} \sinh^3\left(\frac{H}{4r_D}\right) \cosh\left(\frac{H}{4r_D}\right) = \sigma_{\text{surf}} b^2 \quad (1.128)$$

Para bajas concentraciones salinas el perfil de densidad queda,

$$c(z) \approx \frac{u f^2 (H-z)^2}{b^5} \quad (1.129)$$

La capa adsorbida se puede considerar como construida de blobs con un tamaño $\xi(z)$ que aumenta gradualmente con la distancia z a la superficie (ver Figura 1.17). El número de monómeros presentes en los blobs viene dado porque se encuentran llenando

espacios con una estadística gaussiana de las cadenas en el interior de los blobs. Los blobs son iones multivalente de una valencia $fg(z)$.

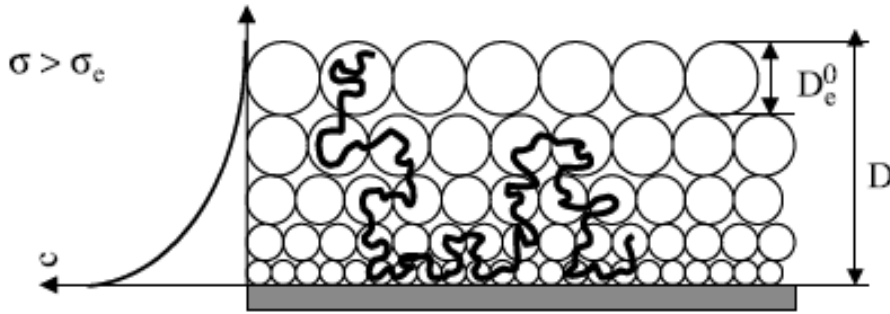


Figura 1.17 Representación esquemática de una capa adsorbida en régimen tridimensional, adaptado de referencia la 7.

En este régimen el espesor viene definido por,

$$H \approx \frac{b^{5/3} \sigma_{\text{surf}}^{1/3}}{u^{1/3} f} \approx D_e^0 \left(\frac{\sigma_{\text{surf}}}{\sigma_e} \right)^{1/3} \quad (1.130)$$

Tanto la sal como las cadenas de polielectrolitos contribuyen al apantallamiento de la carga superficial. Dentro de la capa adsorbida tridimensional la adición de sal disminuye la cantidad adsorbida, dado que los iones también toman parte del apantallamiento de la superficie. El exceso de carga debido a la sal $\delta c_s(z)$ se define,

$$\delta c_s(z) \approx c_-(z) c_+(z) \approx c_s V(z) \quad (1.131)$$

Un valor típico del potencial electrostático $V(z)$ en la capa adsorbida puede obtenerse recurriendo a un condensador plano con densidad de carga superficial σ_{surf} y distancia entre las placas H , $V(z) \approx l_B \sigma_{\text{surf}} H$, por lo que multiplicando el exceso de carga debido a la sal por el espesor de la capa H se puede obtener la concentración superficial de exceso de contraiones,

$$\Gamma_{\text{salt}} \approx \delta c_s H \approx l_B c_s \sigma_{\text{surf}} H^2 \approx \sigma_{\text{surf}} \left(\frac{H}{r_D} \right)^2 \quad (1.132)$$

La fracción de carga superficial $(H/r_D)^2$ se encuentra apantallada por los iones de sal dejando solo la fracción $1-(H/r_D)^2$ de carga superficial para que sea apantallada por los polielectrolitos. Sin embargo, la descripción de campo medio no es adecuada a la distancia D_e^0 de la capa adsorbida. Siendo a esas distancias las fluctuaciones de la densidad de polímero mayores que el perfil promedio $c(z)$ dado por la ec.(1.129), pudiéndose considerar esta región como un fundido bidimensional de blobs electrostáticos con tamaño D_e^0 . La densidad de carga superficial efectiva $\Delta \sigma_{\text{surf}}$ de la última capa de espesor D_e^0 es del

orden de la magnitud umbral σ_e . La sobrecarga superficial debido a esta capa de blobs electrostáticos fluctuante es igual que la de una capa semidiluida en la densidad de entrecruzamiento, pudiéndose definir por,

$$\delta\sigma_{\text{surf}} \approx \frac{f^{1/3}}{u^{1/3}br_D} - \sigma_{\text{surf}} \left(\frac{H}{r_D} \right)^2 \quad (1.133)$$

donde el primer término describe la sobrecarga superficial debida a la capa externa de espesor D_e^0 y el segundo término describe el antiapantallamiento en el interior de la capa adsorbida.

A baja concentración salina el espesor de la capa H satura para una densidad superficial del orden de $\sigma_{\text{ion}} \approx b^{-2}u^{-1/2}f^{3/4}$. Los contraiones comienzan a dominar el apantallamiento de las superficies para altas densidades de carga superficial. En las proximidades del sustrato con una capa de espesor $h \approx b^{-2}u^{-1/2}f^{3/4}$, se tiene una concentración de polímero casi constante e igual a $b^{-3}f^{1/2}$. En esta concentración de polímero existe en promedio una carga por blob de correlación de tamaño $b/f^{1/2}$. Un incremento mayor en la concentración de polímero conduce a un incremento en la interacción repulsiva monómero-monómero sin existir un apantallamiento suficiente de la carga superficial.¹¹⁰ En la Figura 1.18 se muestra la dependencia del espesor H con la densidad superficial σ_{surf} en los diferentes regímenes de adsorción para el caso de baja concentración salina.

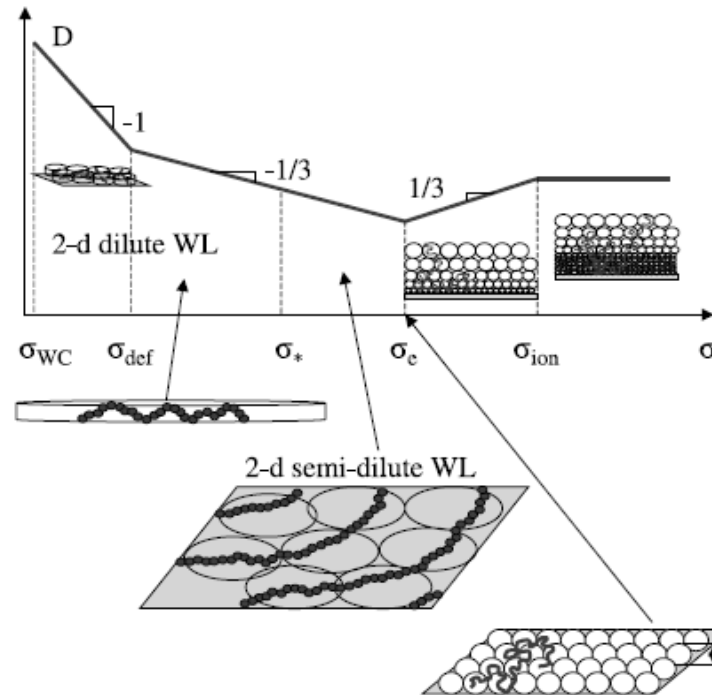


Figura 1.18 Representación esquemática de la dependencia del espesor con la densidad de carga de la superficie, adaptado de la referencia 7.

1.5.5 Efecto de la carga imagen y de las interacciones de corto alcance

Hasta el momento se ha considerado que la constante dieléctrica del disolvente ε y del sustrato ε_1 son iguales, pero la realidad suele mostrar que la constante dieléctrica de la superficie es mayor a la del medio. La existencia de carga en un medio de constante dieléctrica ε próximo a una superficie con constante dieléctrica ε_1 causa polarización en ambos medios, siendo el resultado la aparición de una carga imagen en una posición simétrica a la original con respecto al límite dieléctrico impuesto por la superficie y cuya magnitud es,⁶⁶

$$q' = \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_1}{\varepsilon + \varepsilon_1} \right) q \quad (1.134)$$

La interacción electrostática entre dos cargas localizadas en puntos \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 sobre el límite dieléctrico en una solución salina se puede aproximar por,

$$\frac{U_{\text{electr}}}{k_B T} \approx q_1 q_2 \left(\frac{l_B e^{-\frac{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}{r_D}}}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_1}{\varepsilon + \varepsilon_1} \right) \frac{l_B e^{-\frac{\sqrt{(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)^2 + 4z_1 z_2}}{r_D}}}{\sqrt{(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)^2 + 4z_1 z_2}} \right) \quad (1.135)$$

donde el primer término describe la interacción electrostática entre cargas, mientras que el segundo término representa la interacción entre una carga y la imagen de otra carga.¹¹¹ El potencial electrostático dado por la ec.(1.135) no tiene en cuenta la interacción de una carga con ella misma. La interacción de cada carga se produce tanto con cargas reales como con las imágenes. Si existen en la interfase dieléctrica límite grupos ionizados estos también crean cargas imágenes, siendo la interacción electrostática entre la carga en el medio y la carga en el sustrato definida por,

$$\frac{U_{\text{subs}}}{k_B T} \approx -\frac{4\pi l_B \varepsilon \sigma_{\text{surf}} r_D}{\varepsilon + \varepsilon_1} e^{-z/r_D} + \frac{l_B}{4z} \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_1}{\varepsilon + \varepsilon_1} \right) e^{-\frac{2z}{r_D}} \quad (1.136)$$

donde el primer término describe la interacción entre la carga y el sustrato, mientras que el segundo término corresponde a la interacción electrostática entre la carga y su imagen.

En la adsorción de cadenas a un sustrato dieléctrico cargado con $\varepsilon_1 < \varepsilon$, las cadenas poliméricas generan una carga imagen, que conduciendo a que la repulsión electrostática dada por la ec.(1.104) y la atracción a la superficie dada por ec.(1.103) se dupliquen. Sin embargo, junto a estas interacciones aparece la interacción de las cadenas con sus imágenes, pudiéndose considerar como la interacción electrostática entre dos varillas de similar carga separadas una distancia $2d$, donde d corresponde a la distancia entre la

cadena adsorbida y el sustrato, para baja concentración de sal se puede definir esta interacción por,

$$\frac{U_{\text{imag}}}{k_B T} \approx \frac{l_B (Nf)^2}{R_e} \ln \left(\frac{R_e}{2d} \right) \approx \frac{N}{g_e^0} \quad (1.137)$$

Despreciando el término logarítmico, la interacción entre cadenas es del orden de la energía de las cadenas, esto reduce la presencia del límite dieléctrico a una interacción repulsiva de corto alcance entre monómeros cargados y sustrato.

La energía electrostática de una capa diluida (ec.(1.105)) puede reescribirse como,

$$\frac{U_{\text{cell}}}{k_B T} \approx S l_B r_D N f \left[\frac{N f}{R_{\text{neigh}}^4} e^{-R/r_D} - \frac{2\sigma_{\text{surf}}}{R_{\text{neigh}}^2} \right] + \frac{S N}{g_e^0 R_{\text{neigh}}^2} \quad (1.138)$$

La distancia de equilibrio R entre cadenas adsorbidas se obtiene de la minimización de la ec.(1.138) con respecto a R ,

$$\frac{N f}{R^2} e^{-R/r_D} \left(1 + \frac{R_{\text{neigh}}}{r_D} \right) \approx \sigma_{\text{surf}} - \left(\frac{f}{u} \right)^{1/3} \frac{1}{2b r_D} \quad (1.139)$$

La repulsión electrostática de la carga imagen reduce la densidad de carga superficial efectiva σ_{surf} . Cuando la parte derecha de la ec.(1.139) se hace negativa la solución de la expresión desaparece, siendo el límite de desorción de cadenas que ocurre a un valor de $r_D < r_D^{\text{des}}$,

$$r_D < r_D^{\text{des}} \approx \left(\frac{f}{u} \right)^{1/3} \frac{1}{\sigma_{\text{surf}}} \quad (1.140)$$

Lo anterior elimina una parte del régimen de adsorción con respecto al caso de disoluciones diluidas con respecto al caso donde las constantes dieléctricas son iguales. Para bajas concentraciones salinas, la superficie se encuentra con defecto de carga debido a la fuerte repulsión adicional entre la cadena adsorbida y su imagen,

$$\delta\sigma_{\text{surf}} \approx \frac{N f}{R_{\text{neigh}}^2} - \sigma_{\text{surf}} \approx \frac{1}{l_B r_D N f} \left(\frac{3 (N f)^2}{4 R_{\text{neigh}}} - \frac{N}{2 g_e^0} \right) \approx - \left(\frac{f}{u} \right)^{1/3} \frac{1}{r_D b} \quad (1.141)$$

La energía de adsorción de una cadena a un sustrato dieléctrico cargado con $\epsilon_1 < \epsilon$ incluye la repulsión electrostática de las cadenas adsorbidas, la atracción al sustrato y la repulsión de la cadena imagen,

$$\frac{\varepsilon_{\text{ads}}}{k_B T} \approx -l_B r_D N f \left(\frac{2 N f}{R_{\text{neigh}}^2} e^{-R_{\text{neigh}}/r_D} - 2 \sigma_{\text{surf}} \right) + \frac{N}{g_e^0} \quad (1.142)$$

El factor anterior al primer y segundo término de la derecha en la ec.(1.142) tiene en cuenta la interacción de una cadena con las cadenas adsorbidas y con la carga imagen de la superficie. Pudiendo simplificar la ec.(1.142) por la introducción de la solución de la ec.(1.139) en ec.(1.142), lo que muestra la siguiente expresión.

$$\frac{\varepsilon_{\text{ads}}}{k_B T} \approx -\frac{l_B (N f)^2}{2 R_{\text{neigh}}} e^{-R_{\text{neigh}}/r_D} \approx_{R_{\text{neigh}}/r_D \ll 1} -\frac{l_B (N f)^2}{2 R_{\text{neigh}}} \approx -l_B \sigma_{\text{surf}}^{1/2} (N f)^{3/2} \quad (1.143)$$

La energía de adsorción es mayor que la energía térmica para el intervalo de densidades de carga $\sigma_{\text{surf}} > \sigma_{\text{WC}}$.

En el régimen de adsorción semidiluido el tamaño de la célula es del orden de la longitud de correlación bidimensional de la disolución ξ . La descripción de una capa adsorbida semidiluida en presencia de un límite dieléctrico es similar al caso de una capa adsorbida diluida, quedando el tamaño de la célula en régimen de adsorción semidiluido según la siguiente expresión,

$$\frac{f^{1/3}}{u^{1/3} b \xi} e^{-\xi/r_D} \left(1 + \frac{\xi}{2 r_D} \right) \approx \sigma_{\text{surf}} - \left(\frac{f}{u} \right)^{1/3} \frac{1}{2 b r_D} \quad (1.144)$$

La parte derecha de la ec.(1.144) es igual que para el caso del régimen diluido. De esta forma, el límite dieléctrico simplemente renormaliza la densidad de carga superficial, conduciendo a la desorción de las cadenas a altas concentraciones salinas cuando $r_D < r_D^{\text{des}}$. La presencia de un límite dieléctrico no afecta a las propiedades de adsorción de una capa tridimensional.

1.6 MULTICAPAS DE POLIELECTROLITOS

El término multicapas de polielectrolitos hace referencia a sistemas contruidos por la adsorción sucesiva de películas de polielectrolitos con carga opuesta sobre un substrato cargado. La construcción de esta películas se realiza por lo que se conoce como método de ensamblaje capa a capa (LbL) dirigido por interacciones electrostáticas (ESA).^{19, 26}

La técnica de deposición capa a capa cae dentro de la categoría de ensamblajes asistidos por plantilla, siendo técnicas más rápidas para la construcción de materiales que los métodos que se fundamentan en ciclos de autoensamblaje/modificación química cuyo resultado es con frecuencia incierto. Para el caso de la deposición capa a capa, el ensamblaje se puede realizar sin necesidad de ninguna modificación química especial de

los materiales empleados, creándose de esta manera películas formadas por capas, cuya compleja funcionalidad se puede estudiar dividiendo el objetivo de su fabricación en dos categorías bien diferenciadas:

- Confección de interacciones superficiales: Cada capa interactúa con su entorno a través de su superficie. Dependiendo las propiedades de la interacción dictada por la funcionalidad de la superficie asociada.
- Fabricación de dispositivos basados en superficies: La secuencia de deposición de los distintos materiales define la estructura de las multicapas y de este modo las propiedades de los dispositivos.

En multitud de casos una película formada mediante deposición capa a capa posee una única secuencia de capas que depende estrictamente de la secuencia de deposición. Esto hace que la deposición capa a capa pueda considerarse como un análogo a un mecanismo de reacciones químicas; en la Figura 1.19 se esquematiza dicha analogía. Las moléculas se sintetizan en una serie de etapas de reacción consecutivas, mientras que las películas formadas por multicapas se fabrican por medio de etapas de adsorción consecutivas.

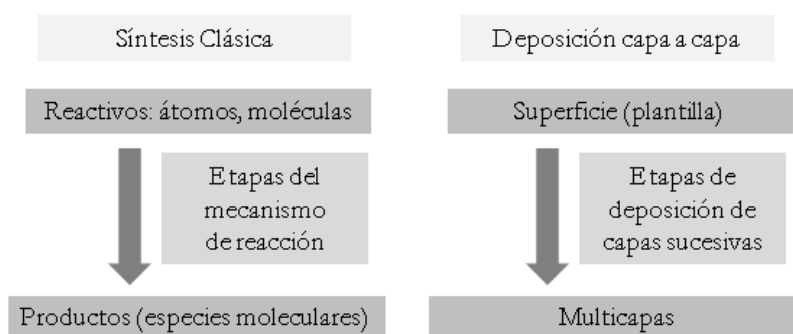


Figura 1.19 Analogía entre un mecanismo de reacción química y la deposición de multicapas ambas conducen a una única especie molecular y supramolecular (película) respectivamente.

Por otro lado los reactivos en la síntesis clásica son las moléculas y en la deposición capa a capa existen multitud de materiales que pueden utilizarse para la formación de las películas, aunque son los polímeros los más utilizados y los que aportan la mayoría de las posibles aplicaciones, en la Tabla I.1 se resumen algunos de los reactivos de empleo habitual en la fabricación de este tipo de sistemas.

Entre las propiedades más relevantes que caracterizan a cada capa hay que tener en cuenta el espesor, el cual depende de la naturaleza de la superficie sobre la que se deposita dicha capa, además de las condiciones de deposición.

Otros parámetros importantes son la densidad de grupos cargados de las superficies de adsorción, su movilidad local (en el caso de una superficie polimérica) y su rugosidad.

Por otro lado los parámetros más importantes en el proceso de deposición son los siguientes: el tiempo de adsorción, la concentración de reactivo a depositar, la fuerza iónica del medio, la temperatura, el disolvente, el tiempo de lavado, secado, la agitación del sistema, entre otras muchas. Es interesante mantener constantes todos estos parámetros a la hora de realizar la deposición de las distintas capas para así obtener resultados reproducibles.

Tabla I.1 Materiales utilizados para la deposición capa-a-capas. Se muestran además detalles en la composición y propiedades estructurales de polímeros y coloides. Cuadro resumen de los sustratos empleados en este trabajo.

Reactivos	Propiedades estructurales	
POLÍMEROS	Lineales	Tacticidad
	Ramificados	Grado de polimerización
	Copolímeros	Composición
	Secuencia de monómeros
COLOIDES	Poliméricos	Tamaño
	Metálicos	Polidispersidad
	Óxidos	Composición
		Funcionalidad superficial
BIOMACROMOLÉCULAS	Proteínas	
	Polinucleótidos	
	Bioagregados	
MOLECULAS SENCILLAS		
IONES COMPLEJOS		

Volviendo de nuevo a la deposición capa a capa de polielectrolitos, es interesante comentar que las películas formadas por multicapas de polielectrolitos presentan dependencia de la superficie sobre la que se depositan; esta cuestión se debe tener en cuenta ya que se adsorben polianión y policación consecutivamente, de esta manera cada polianión se adsorbe sobre una superficie formada por policación y viceversa. Esto significa que después de la deposición de un número determinado de capas la estructura y propiedades de cada una de ellas está gobernada por el par alternativo polianión/policación y por las condiciones de deposición.

1.6.1 Estado del arte

Los primeros estudios existentes en la literatura referentes a la construcción de multicapas por adsorción de materiales de carga opuesta fueron los realizados por Iler en 1966.¹¹² No obstante, el desarrollo de este tipo de sistemas no se produjo hasta comienzos

de los años 90 del siglo veinte con los estudios de Decher,²⁶ desde ese momento la modificación superficial empleando técnicas de ensamblaje capa a capa ha sido ampliamente desarrollado tanto para el recubrimiento de superficies planas¹¹³ como en la construcción de cápsulas.¹¹⁴

Con el desarrollo de las técnicas de construcción de multicapas, se realizaron diversos estudios fundamentales de cara a desentrañar ciertos conceptos básicos de este tipo de sistemas como son el contenido en agua, la eficiencia de la formación de pares iónicos, la arquitectura interna de las películas, la permeabilidad iónica, porosidad, la rugosidad superficial, conduciendo a un amplio desarrollo de los estudios de estos sistemas en diversos ámbitos como se mostrará a continuación,^{20, 113, 114} otro hecho donde queda reflejado el gran interés que presentan este tipo de es en el elevado número de publicaciones existentes en los últimos años (ver Figura 1.20).

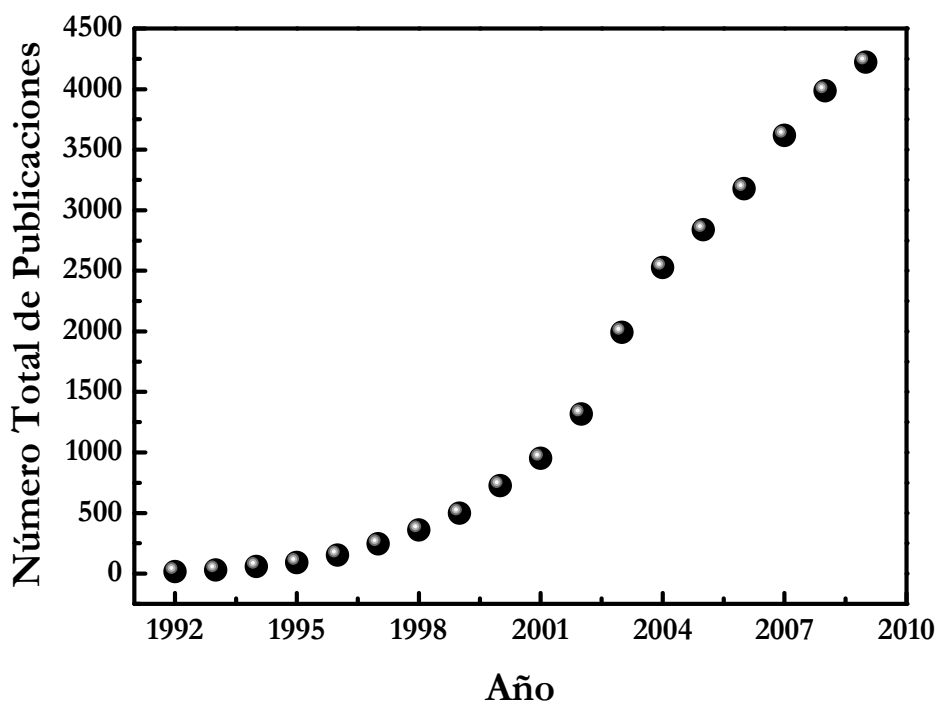


Figura 1.20 Evolución temporal del número de publicaciones acumuladas en el campo del ensamblaje electrostático capa a capa (fuentes: <http://www.chem.fsu.edu/multilayers> e ISI web of knowledge).

Un primer punto de desarrollo de estos sistemas ha sido debido a sus propiedades mecánicas, que ha permitido su aplicación en la fabricación de andamios para crecimiento celular. Está demostrado que la adhesión celular y su diferenciación se encuentran estrechamente relacionadas a la rigidez de la superficie donde se produce.¹¹⁵ Uno de los principales requerimientos para una regeneración de tejidos exitosa es que las propiedades biomecánicas de los andamios sea comparable a la de los órganos o tejidos a restaurar, esto ha provoca que las multicapas de polielectrolitos estén siendo ampliamente utilizadas

como consecuencia de la posibilidad de modificar sus propiedades y estructura cambiando los parámetros del ensamblaje.¹¹⁶

Otro hecho que ha fomentado el desarrollo de este tipo de sistemas, es la existencia de una amplia literatura referente a las aplicaciones como materiales biocompatibles de los complejos interpolielectrolitos,¹¹⁷ esto ha fomentado el estudio del empleo de las multicapas de polielectrolitos en este campo, dado su aplicabilidad en cualquier tipo de superficie. Por ejemplo, la adhesión de células a los vasos sanguíneos provoca la formación de capas de tejido que pueden interferir en el flujo sanguíneo normal, para prevenir este tipo de ataques celulares¹¹⁸ se pueden realizar recubrimientos con multicapas de polielectrolitos. De esta manera, los recubrimientos mediante multicapas de polielectrolitos pueden ser usados en aplicaciones que mejoren la calidad de vida.

Otro campo donde este tipo de sistemas presentan su interés en los últimos años es en la fabricación de recubrimientos con propiedades de mojado extremas. Las multicapas de naturaleza ultrahidrofóbicas y ultrahidrofílicas muestran interés en la fabricación de dispositivos de microfluídica, superficies auto-limpiables, superficies antivaho y superficies resistentes al ataque bacteriano.¹¹⁹

1.6.2 El método de ensamblaje capa a capa

1.6.2.1 Preparación de multicapas planas

Los sistemas constituidos por multicapas se pueden construir por el método de autoensamblaje capa a capa, empleando como sustratos superficies hidrofílicas con carga distinta de cero (vidrio, silicio o mica). La adsorción de la primera capa se produce por la inmersión del sustrato en una solución de un polión de carga opuesta, tras el proceso de adsorción se realiza el lavado con agua para eliminar el exceso de polímero. La adsorción del polión produce una inversión de carga superficial que permite la adsorción de un polión de carga opuesta, pudiéndose repetir los ciclos de adsorción y lavado las veces que se desee. En algunos casos entre los ciclos de adsorción se incluye secado de las películas. La Figura 1.21.a representa el proceso de fabricación de multicapas sobre sustratos planos.

1.6.2.2 Recubrimiento de coloides: control difusivo y sobresaturación

El recubrimiento de coloides (ver Figura 1.21.b) se obtiene por la adición sucesiva de policación y polianión a dispersiones de partículas coloidales, existiendo entre medias de la adsorción ciclos de lavado y centrifugación para eliminar el exceso de polión.¹²⁰ Alternativamente se puede emplear la ultracentrifugación para la separación.¹²¹ Este tipo de métodos permiten el recubrimiento de superficies curvadas en un rango de tamaños entre escala nanométrica y varias micras.

En la fabricación de multicapas adsorbidas a coloides, se deben considerar aspectos adicionales: competición entre la formación de la monocapa alrededor de la partícula y la coagulación de las partículas cubiertas, siendo la escala de tiempos de estos procesos crucial para el éxito del recubrimiento de coloides individuales.

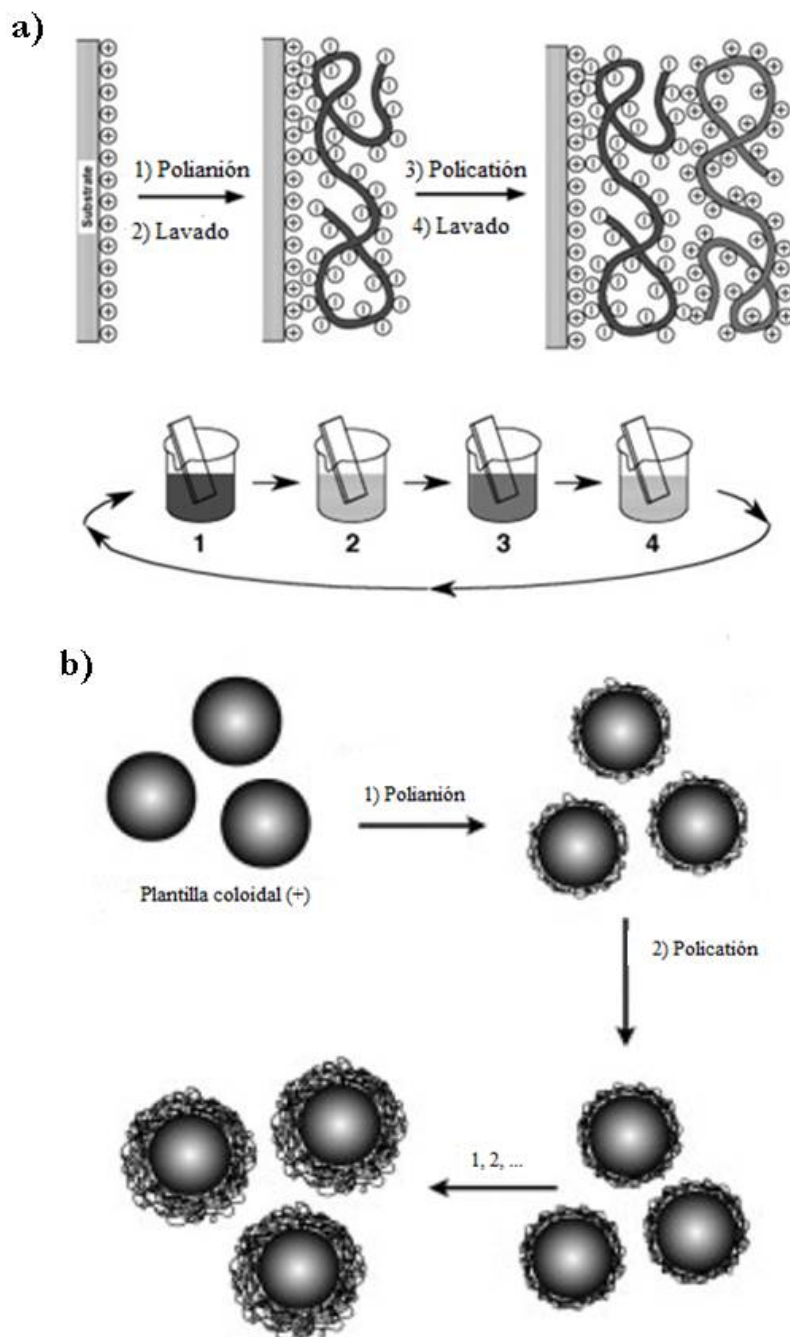


Figura 1.21 Representación esquemática del proceso de fabricación de multicapas. a) Construcción de multicapas sobre un sustrato plano. b) Construcción de multicapas sobre una plantilla coloidal. En ambos casos la carga de la superficie es positiva la dependencia del espesor con la densidad de carga de la superficie. Adaptado de la referencia la 19.

La razón de adsorción de cadenas en una superficie, considerando adsorción irreversible controlada por difusión, se define por,

$$k_{ads} = 4\pi R_{pa} D_{pol} c_{pol} \quad (1.145)$$

donde R_{pa} es el radio de la partícula, D_{pol} es el coeficiente de difusión del polímero y c_{pol} la concentración de la disolución polimérica. Para el proceso competitivo se puede definir la razón de colisión entre partículas por,

$$k_{coll} = 4\pi R_{pa} 2D_{pa} c_{pa} \quad (1.146)$$

donde D_{pa} y c_{pa} son los coeficientes de difusión y concentración de las partículas, respectivamente. El factor 2 se debe a la difusión del polímero y de las partículas.

Las colisiones entre partículas conducen a la coagulación irreversible, dado que las partículas parcialmente cubiertas pueden mostrar una interacción atractiva fuerte, para evitar esto se precisa preparar disoluciones sobresaturadas de polímero. Para evitar la coagulación, la razón de adsorción del polión debe ser mayor a la de colisión entre partículas.

La monitorización de la adsorción de multicapas en partículas coloidales se suele realizar mediante medidas de potencial ζ , observándose una oscilación entre valores similares tanto para policación como para polianión,¹²⁰ independientemente del sistema estudiado. Este hecho es una evidencia que indica que la repulsión electrostática que se genera en la capa externa controla la cantidad adsorbida.

1.6.3 Adsorción de Poliones y sobrecompensación de carga

La formación de las multicapas se encuentra controlada por múltiples parámetros y condiciones, que permiten controlar las propiedades de las películas.

1.6.3.1 Influencia de la sal y de la conformación en disolución

De cara a correlacionar la adsorción con la conformación de las cadenas en disolución hay que recurrir a un escenario donde la adsorción es por “contacto y pegado”, conduciendo a una adsorción irreversible de las cadenas con la misma conformación que tenían en disolución, viniendo determinada la cantidad depositada por el área ocupada por una cadena, que corresponde a la sección de cruce de la cadena en disolución. La elección de este modelo se debe a la fuerte interacción que se produce entre un gran número de cargas del polión con la superficie, que conduce a un atrapamiento cinético que preserva la estructura de las cadenas en disolución, despreciándose los procesos reorganizativos debido a que la liberación simultánea de múltiples enlaces es muy improbable.

El escenario planteado se sostiene en el hecho de que las multicapas no son estructuras de equilibrio, por lo que el atrapamiento cinético en la estructura y el control de la misma por el procedimiento de adsorción es de vital importancia.

Siguiendo lo anterior y teniendo en cuenta los efectos que provoca la concentración salina en las conformaciones de los polielectrolitos en disolución, es posible controlar el espesor de las películas por variaciones de la fuerza iónica²⁶ u otros parámetros que provoquen cambios análogos

1.6.3.2 Fenomenología del crecimiento

Para la mayor parte de los pares de poliiones, la relación entre el espesor y el número de capas es lineal.¹⁹ Siendo en muchos casos las primeras capas una excepción a esta regla, siendo consecuencia de la influencia de la naturaleza del sustrato sobre la adsorción. Después de un número determinado de capas el crecimiento alcanza un régimen estacionario independiente del sustrato.¹²²

En algunos casos, el crecimiento no lineal se propaga a lo largo de toda la multicapa, creciendo estas de una forma exponencial.¹²³ Este tipo de crecimiento ha sido correlacionado habitualmente con un incremento de rugosidad superficial, que incrementa el área total disponible para la adsorción, existiendo en cada ciclo mayor número de cargas disponibles para la adsorción.¹²⁴ Visiones recientes, han asociado este tipo de crecimiento a reorganizaciones internas de las multicapas en cada ciclo,¹²³ no siendo ambas explicaciones al crecimiento exponencial excluyentes.

1.6.3.3 Complejación y estequiometría

Un importante proceso durante la adsorción de las películas poliméricas es el enmarañamiento de las cadenas de la interfase externa, dirigiendo el proceso de complejación entre capas adyacentes.

La adsorción de multicapas conduce a casos en los que las capas consecutivas no se encuentran totalmente compensadas por la interacción con las cadenas poliméricas de la capa previamente adsorbida. Existiendo un exceso de grupos cargados que precisan ser compensados por la presencia de contraiones, los cuales pueden ser liberados a la disolución en la adsorción de una nueva capa, este tipo de fenomenologías fue explicado anteriormente cuando se comentaron las correlaciones electrostáticas. Por otro lado, para obtener la inversión de carga se requiere un 100% de neutralización de los grupos de la capa precedente, siendo preciso la adsorción de un exceso de grupos cargados con respecto a los iniciales para alcanzar la sobrecompensación; esta gran cantidad adsorbida provoca el enmarañamiento de las películas depositadas, siendo necesario simplemente parte de la cantidad de monómeros para compensar la carga superficial de la capa previa, conduciendo a una elevada interdigitación entre capas adyacentes. Esto genera que las estequiometrias de la multicapas sean distintas de 1:1.¹²⁵ Estas estructuras con alta cantidad de bucles y colas de polímero en las sucesivas capas conducen a la existencia de estructuras altamente interpenetradas donde no existe una clara interfase entre las capas depositadas de manera

sucesiva, el modelo de propagación del crecimiento se muestra de manera esquematizada en la Figura 1.22 (modelo de capas difusas).²⁶

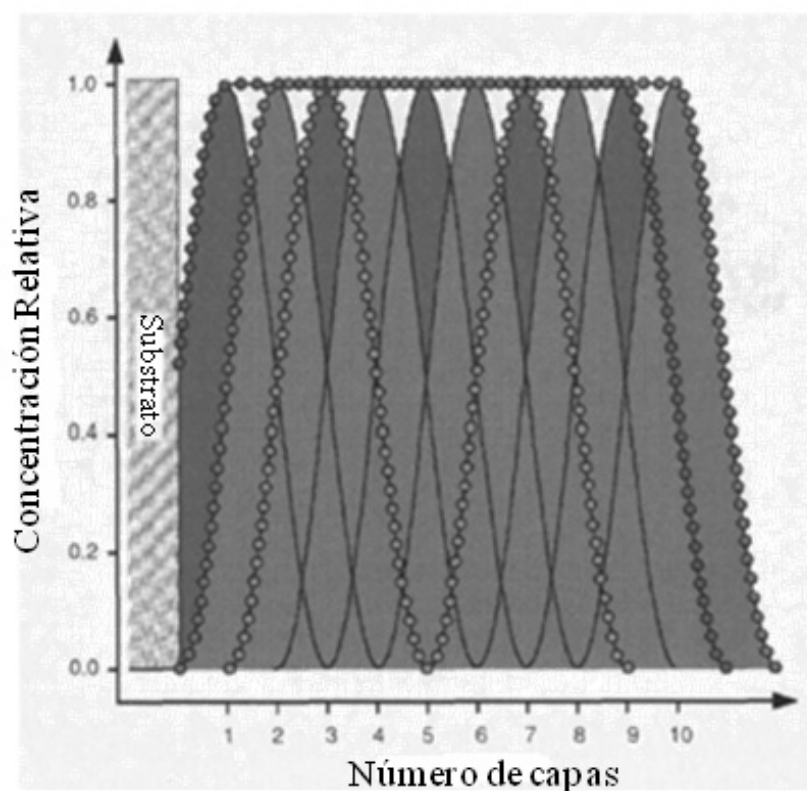


Figura 1.22 Esquema de una multicapa de polielectrolitos formada por diez capas, cada una de las cuales está representada por un perfil de concentración de carácter sinusoidal elegido arbitrariamente. (líneas negras). Para un sustrato cargado positivamente, las cinco curvas más oscuras y las cinco más claras representan respectivamente las correspondientes capas de polianión y de polication, adaptado de la referencia 26.

No solo las interacciones electrostáticas presentan importancia en la construcción de multicapas, pudiendo aparecer contribuciones adicionales como pueden ser fuerzas de Van der Waals o enlaces de hidrógenos.¹²⁶

1.6.3.4 Modelos de crecimiento de multicapas

Hasta el momento se ha idealizado la adsorción de multicapas donde la interacción considerada solo es entre capas adyacentes. Los sistemas reales son más complejos.

Schlenoff y Dubas¹²⁷ describieron la adsorción en términos de distribución de segmentos poliméricos a lo largo de la superficie normal al sustrato, esta descripción precisa de dos parámetros que son el nivel de sobrecompensación y su longitud de decaimiento en la multicapa, mostrando esto la distribución del exceso de carga de la última capa. Este modelo indica que pequeños grados de sobrecompensación son suficientes para que se produzca el crecimiento de las multicapa. De un modo similar,

Ladam et al.¹²⁸ describieron el modelo de tres zonas en las que se propagaba la multicapa, este modelo se esquematiza según la Figura 1.23.

En la Zona I están comprendidas las primeras capas, siendo estas un número variable (el número depende del sustrato), las cuales están en contacto con el sustrato.

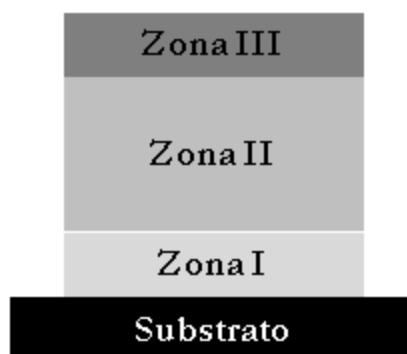


Figura 1.23 Modelo de las zonas para una multicapa de polielectrolitos. La zona I está contigua al sustrato, la zona II forma lo que se denomina el “bulk” de la multicapas y la zona III está próxima a la interfase película/solución o película/aire. La Interfase entre las zonas sería difusa en lugar de plana como se idealiza aquí por claridad. Adaptado de referencia ¹²⁸.

La Zona III está formada por las capas más cercanas a la superficie de la multicapas. En esta zona las características de la superficie externa están influenciadas con la interacción con el medio que rodea a la multicapa. Esta zona se desplaza a medida que se depositan sucesivas capas, ampliando de esta manera la Zona II. La Zona II, presenta unos límites difusos, constituye el seno de la multicapas y no se ve influenciada ni por el entorno exterior ni por el sustrato.

Las tres zonas difieren entre sí tanto química como estructuralmente, de manera que se puede realizar diversas aproximaciones. A saber, la Zona II muestra un carácter neutro, sin embargo las Zonas I y III presentan una cierta carga efectiva.

El modelo expuesto anteriormente solo es adecuado cuando el número de capas depositadas es lo suficientemente grande ya que cuando el número de capas es bajo, el modelo se reduce exclusivamente a las Zonas I y III. A medida que se añaden sucesivas capas la Zona II se amplía poco a poco debido a que la nueva capa pasa a formar parte de la Zona III y la capa que se encuentra difusa entre la Zonas II y III pasa a formar parte de la Zona II.

Para cadenas flexibles, la adsorción se describe tomando en cuenta la complejación con las capas preadsorbidas, Castelnovo y Joanny derivaron un modelo basado en la teoría de Debye-Hückel para la formación de las multicapas.¹²⁹ La sobrecompensación se explica por la complejación parcial de la nueva capa con los lazos de la capa previamente adsorbidas, lo que ocurre es que la capa externa tiene lazos hacia la disolución que llevan

el exceso de carga. Esto conduce a una interpenetración y complejación en cada ciclo de adsorción.

1.6.3.6 Cinética de formación

Una forma de ver el proceso de adsorción-complejación es por su dependencia temporal del proceso. Los estudios cinéticos de la formación de las multicapas muestran una escala temporal altamente variable.^{130, 131} Un hecho común observado es que la cinética se presenta habitualmente como un proceso bimodal con una primera etapa comprendida en una escala temporal de segundos a minutos seguida de un proceso más lento que pueden tener lugar incluso en horas.

La primera etapa implica el transporte de las cadenas a la superficie y una deposición rápida,^{131, 132} donde la razón de deposición la determina la difusión de las cadenas, esto proceso se produce hasta que la repulsión electrostática la detiene. Después pueden ocurrir reorganizaciones superficiales de las cadenas, pudiendo continuar la deposición de masa a velocidad más lenta, esto ocurre hasta que se alcanza la saturación.¹³¹ En esta segunda etapa, la reorganización permite la difusión de cadenas a la zona interna de la multicapa, conduciendo a la complejación irreversible de cargas y a la alta interdigitación debido a la mezcla de segmentos positivos y negativos de las sucesivas capas.^{131, 133}

1.6.4 Aplicaciones Potenciales y Sistemas Similares

El concepto de ensamblaje electrostático capa a capa para la formación de multicapas puede generar como ya se ha comentado con anterioridad la incorporación de una amplia variedad de materiales.¹³⁴ Pero suelen ser los polímeros los que constituyen el material multifuncional por naturaleza, situándose como la elección principal a la hora de construir materiales estructurados en capas.

La adsorción de pares poliméricos es posible mediante una amplia variedad de mecanismos de interacción, como puede ser la formación de enlaces de hidrógeno fuertes¹³⁵ o por la existencia de grupos funcionales como son el carbazol y dinitrofenil, que permiten la formación de complejos de transferencia de carga.¹³⁶ Incluso la química covalente podría emplearse de manera satisfactoria para fabricar multicapas, tanto en películas con carácter covalente puro como en arquitecturas mixtas como es el caso del empleo de poliaminas con reactivos que conduzcan a la formación de enlaces covalentes con una cierta participación iónica.

Por otro lado, los Fullerenos como es el caso del C₆₀ también pueden ser empleados como unidades de construcción con carácter covalente alternativamente con las poliaminas ya comentadas,¹³⁷ esto se consigue dado que la forma esférica y su afinidad con respecto a

las aminas producen que se pueda generar el enlace entre las capas de poliaminas¹³⁸ y los correspondientes sitios amino-reactivos del C₆₀ situados en la superficie de la película.

Otra ventaja que ofrece el empleo de los fullerenos es la posibilidad de combinarlos con biopolímeros con carga como podrían ser el DNA,¹³⁹ polielectrolitos de carácter biológico como las proteínas,¹⁴⁰ coloides¹⁴¹ y otros muchos materiales cargados.

La incorporación de proteínas en las multicapas conduce a aplicaciones de gran interés en el campo de la bioelectrónica (biosensores)¹⁴² o de la biotecnología;¹⁴³ estos sistemas también pueden suponer avances en el desarrollo de catalizadores.

Otro punto de interés de estos sistemas lo podemos encontrar en la fabricación de microcápsulas con aplicaciones biomédicas,¹⁴⁴ por otro lado, las multicapas podrían ser fabricadas mediante el empleo de coloides pudiendo obtenerse aplicaciones en células fotovoltaica.

Por último, otra línea de aplicación existente en la actualidad se refiere a la incorporación de colorante a las multicapas para conseguir multicapas con propiedad ópticas.¹⁴⁵ Además uno de los mayores avances tecnológicos de las películas de polielectrolitos es su potencial aplicación en la fabricación de diodos emisores de luz.¹⁴⁶

BIBLIOGRAFÍA

1. Radeva, T., *Physical Chemistry of polyelectrolytes*. Marcel Dekker: New York, 2001.
2. Oosawa, F., *Polyelectrolyte*. Marcel Dekker: New York, 1971.
3. Forster, S.; Schmidt, M., Polyelectrolyte in solution. *Advances in Polymer Science* **1995**, 120, 51-133.
4. Barrat, J. L.; Joanny, J. F., Theory of polyelectrolyte solutions. *Advances in Chemical Physics* **1996**, 94, 1-66.
5. Tanford, C., *Physical Chemistry of macromolecules*. Wiley: New York, 1961.
6. Schmitz, K. S., *Macroions in solution and colloidal suspension*. VCH Publisher: Weinheim, 1993.
7. Dobrynin, A. V.; Rubinstein, M., Theory of polyelectrolytes in solutions and at surfaces. *Progress in Polymer Science* **2005**, 30, 1049-1118.
8. Manning, G. S., Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions 2. Self-diffusion of small ions. *Journal of Chemical Physics* **1969**, 51, 934-938.
9. Manning, G. S., Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions 3. An analysis based on mayer ionic solution theory. *Journal of Chemical Physics* **1969**, 51, 3249-3252.
10. Manning, G. S., Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions 1. Colligative properties. *Journal of Chemical Physics* **1969**, 51, 924-933.
11. Manning, G. S., Polyelectrolytes. *Annual Review of Physical Chemistry* **1972**, 23, 117-141.
12. Dobrynin, A. V.; Colby, R. H.; Rubinstein, M., Overview of the experimental, theoretical and computer simulation studies of the polyampholyte systems. *Journal of Polymer Science B: Polymer Physics* **2004**, 42, 3513-3538.
13. Holm, C.; Joanny, J. F.; Kremer, K.; Netz, R. R.; Reineker, P.; Seidel, C.; Vilgis, T. A.; Winkler, R. G., Polyelectrolyte theory. *Advances in Polymer Science* **2004**, 166, 67-111.
14. Khokhlov, A. R.; Khalatur, P. G., Solution properties of charge hydrophobic/hydrophilic copolymers. *Current Opinion in Colloid and Interface Science* **2005**, 10, 22-29.
15. Grosberg, A. Y.; Nguyen, T. T.; Shklovskii, B. I., Colloquium: the physics of charge inversion in chemical and biological systems. *Review of Modern Physics* **2002**, 74, 329-345.
16. Morawetz, H., Revisiting some phenomena in polyelectrolyte solutions. *Journal of Polymer Science B: Polymer Physics* **2002**, 40, 1080-1086.
17. Cooper, C. L.; Dubin, P. L.; Kayitmazer, A. B.; Turksen, S., Polyelectrolyte-protein complexes. *Current Opinion in Colloid and Interface Science* **2005**, 10, 52-78.
18. De Vries, R.; Stuart, M. C., Theory and simulations of macroin complexation. *Current Opinion in Colloid and Interface Science* **2006**, 11, 295-301.
19. Decher, G.; Schlenoff, J. B., *Multilayer thin films*. Wiley-VCH: Weinheim, 2003.
20. Sukhishvili, S. A., Responsive polymer films and capsules via layer-by-layer assembly. *Current Opinion in Colloid and Interface Science* **2005**, 10, 37-44.
21. Sukhorukov, G.; Fery, A.; Möhwald, H., Intelligent micro- and nanocapsules. *Progress in Polymer Science* **2005**, 30, 885-897.

22. Levin, Y., Electrostatic correlations: from plasma to biology. *Reports on Progress in Physics* **2002**, 65, 1577-1632.
23. Wong, G. C. L., Electrostatic of rigid polyelectrolytes. *Current Opinion in Colloid and Interface Science* **2006**, 11, 310-315.
24. Schönhoff, M., Layered polyelectrolyte complexes: physics of formation and molecular properties. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2003**, 15, R1781-R1808.
25. Schönhoff, M., Self-assembled polyelectrolyte multilayers. *Current Opinion in Colloid and Interface Science* **2003**, 8, 86-95.
26. Decher, G., Fuzzy nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites. *Science* **1997**, 277, 1232-1237.
27. Von Klitzing, R., Internal structure of polyelectrolyte multilayer assemblies. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006**, 8, 5012-5033.
28. Schiessel, H., The physics of chromatin. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2003**, 15, R699-R774.
29. Kabanov, V. A., From synthetic polyelectrolytes to polymer-subunit vaccines. *Review of Polymer Science A* **2004**, 46, 451-460.
30. Ulrich, S.; Seijo, M.; Stoll, S., The many facets of polyelectrolytes and oppositely charged macroions complex formation. *Current Opinion in Colloid and Interface Science* **2006**, 11, 268-272.
31. Lutkenhaus, J. L.; Hammond, P. T., Electrochemically enabled polyelectrolyte multilayer devices: from fuel cell to sensors. *Soft Matter* **2007**, 3, 804-816.
32. Netz, R. R.; Andelman, D., Neutral and charged polymers and interfaces. *Physics Reports* **2003**, 380, 1-95.
33. Decher, G.; Eckle, M.; Schmitt, J.; Struth, B., Layer-by-layer assembled multicomposite materials. *Current Opinion in Colloid and Interface Science* **1998**, 3, 32-39.
34. Hammond, P. T., Recent explorations in electrostatic multilayer thin films assembly. *Current Opinion in Colloid and Interface Science* **1999**, 4, 430-442.
35. Jaber, J. A.; Schlenoff, J. B., Recent developments in the properties and applications of polyelectrolyte multilayers. *Current Opinion in Colloid and Interface Science* **2006**, 11, 324-329.
36. Schönhoff, M.; Ball, V.; Bausch, A. R.; Dejumat, C.; Delorme, N.; Glinel, K.; Von Klitzing, R.; Steitz, R., Hydration and internal properties of polyelectrolyte multilayers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2007**, 303, 14-29.
37. Van Roij, R.; Hansen, J.-P., Van der Waals-like instability in suspensions of mutually repelling charged colloids. *Physical Review Letters* **1997**, 79, 3082-3085.
38. Alexander, S.; Chaikin, P. M.; Grant, P.; Morales, G. J.; Pincus, P.; Hone, D., Charge renormalization, osmotic pressure, and bulk modulus of colloidal crystals: Theory. *The Journal of Chemical Physics* **1984**, 80, 5776-5781.
39. Diehl, A.; Barbosa, M. C.; Levin, Y., Charge renormalization and phase separation in colloidal suspensions. *Europhysics Letters* **2001**, 53, 86-92.
40. Patey, G. N., The interaction of two spherical colloidal particles in electrolyte solution. An application of the hypernetted-chain approximation. *The Journal of Chemical Physics* **1980**, 72, 5763-5771.

41. Linse, P.; Lobaskin, V., Electrostatic attraction and phase separation in solutions of like-charged colloidal particles. *Physical Review Letters* **1999**, 83, 4208-4211.
42. Debye, P.; Huckel, E., The theory of electrolytes I. The lowering of the freezing point and related occurrences. *Physikalische Zeitschrift* **1923**, 24, 185-206.
43. Debye, P.; Huckel, E., The theory of the electrolyte II. The border law for electrical conductivity. *Physikalische Zeitschrift* **1923**, 24, 305-325.
44. Gouy, G., Constitution of the electric charge at the surface of an electrolyte. *Journal de physique et le radium* **1910**, 9, 457-468.
45. Chapman, D. L., A Contribution to the Theory of Electrocapillarity. *Philosophical Magazine* **1913**, 25, 475-481.
46. Onsager, L., Theories of concentrated electrolytes. *Chemical Reviews* **1933**, 13, 73-89.
47. Bjerrum, N., The dilution heat of an ionic solution in the theory of Debye and Hückel. Along with an article on the theory of heat effects in a dielectricum. *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie--Stoichiometrie Und Verwandtschaftslehre* **1926**, 119, 145-160.
48. Shklovskii, B. I., Wigner crystal model of counterion induced bundle formation of rodlike polyelectrolytes. *Physical Review Letters* **1999**, 82, 3268-3271.
49. Totsuji, H., Numerical experiment on two-dimensional electron liquids. Thermodynamic properties and onset of short-range order. *Physical Review A* **1978**, 17, 399-406.
50. Baus, M.; Hansen, J.-P., Statistical mechanics of simple coulomb systems. *Physics Reports* **1980**, 59, 1-94.
51. Landau, L. D.; Lifshitz, E. M., *Statistical Physics Part I*. Pergamon Press: Oxford, 1980.
52. Moreira, A. G.; Netz, R. R., Strong-coupling theory for counter-ion distributions *Europhysics Letters* **2000**, 52, 705-711.
53. Moreira, A. G.; Netz, R. R., Counterions at charge-modulated substrates. *Europhysics Letters* **2002**, 57, 911-917.
54. Shklovskii, B. I., Screening of a macroion by multivalent ions: Correlation-induced inversion of charge. *Physical Review E* **1999**, 60, 5802-5811.
55. Nguyen, T. T.; Grosberg, A. Y.; Shklovskii, B. I., Macroions in salty water with multivalent ions: Giant inversion of charge. *Physical Review Letters* **2000**, 85, 1568-1571.
56. De Gennes, P. G., *Scaling concepts in polymer physics*. Cornell University Press: Ithaca, 1979.
57. Rapaport, D. C., *The art of molecular dynamics simulation*. Cambridge University Press: New York, 1995.
58. Frenkel, D.; Smit, B., *Understanding molecular simulations*. Academic Press: San Diego, 2001.
59. Barrat, J. L.; Joanny, J. F., Persistence length of polyelectrolyte chains. *Europhysics Letters* **1993**, 24, 333-338.
60. Odjik, T., Polyelectrolyte near the rod limit. *Journal of Polymer Physics B: Polymer Physics* **1979**, 15, 477-783.
61. Odjik, T., Possible scaling relations for semidilute polyelectrolyte solutions. *Macromolecules* **1979**, 12, 658-693.
62. Skolnick, J.; Fixman, M., Electrostatic persistence length of a wormlike polyelectrolyte. *Macromolecules* **1979**, 10, 944-948.

63. Khokhlov, A. R.; Khachaturian, K. A., On the theory of weakly charged polyelectrolytes. *Polymer* **1982**, 23, 1742-1750.
64. Netz, R. R.; Orland, H., Variational theory for a single polyelectrolyte chain. *The European Physical Journal B* **1999**, 8, 81-98.
65. Kuhn, W.; Kunzle, O.; A., K., Verhalten polyvalenter fadenmolekelionen in losung. *Helvetica Chimica Acta* **1948**, 1994-2037.
66. Landau, L. D.; Lifshitz, E. M., *Electrodynamics of continuous media*. Addison-Wesley: Reading, 1984.
67. Khokhlov, A. R., On the collapse of weakly charged polyelectrolytes. *Journal of Physics A* **1980**, 13, 979-987.
68. Raphael, E.; Joanny, J. F., Annealed and quenched polyelectrolytes. *Europhysics Letters* **1990**, 13, 623-628.
69. Dobrynin, A. V.; Rubinstein, M., Counterion condensation and phase separation in solutions of hydrophobic polyelectrolytes. *Macromolecules* **2001**, 2001, 1964-1972.
70. Muthukumar, M., Theory of counter-ion condensation on flexible polyelectrolytes: adsorption mechanism. *The Journal of Chemical Physics* **2004**, 120, 9343-9350.
71. Katchalsky, A.; Alexandrowicz, Z.; Kedem, O., Polyelectrolyte solutions. In *Chemical physics of ionic solutions*, Conway, B. E.; Barradas, R. G., Eds. Wiley: London, 1966; pp 295-346.
72. Alexandrowicz, Z.; Katchalsky, A., Colligative properties of polyelectrolyte solutions in excess of salt. *Journal of Polymer Science A: Polymer Chemistry* **1963**, 1, 3231-3260.
73. Deshkovski, A.; Obukhov, S.; Rubinstein, M., Counterion phase transitions in dilute polyelectrolyte solutions. *Physical Review Letters* **2001**, 86, 2341-2344.
74. Liao, Q.; Dobrynin, A. V.; Rubinstein, M., Molecular dynamics simulations of polyelectrolyte solutions: nonuniform stretching of chains and scaling behavior. *Macromolecules* **2003**, 36, 3386-3398.
75. Brilliantov, N. V.; Kuznetsov, D. V.; Klein, R., Chain collapse and counterion condensation in dilute polyelectrolyte solutions. *Physical Review Letters* **1998**, 81, 1433-1436.
76. Rubinstein, M.; Colby, R. H., *Polymer physics*. Oxford University Press: New York, 2003.
77. De Gennes, P. G.; Pincus, P.; Brochard, F.; R.M., V., Remarks on polyelectrolyte conformation. *Journal Physique (France)* **1976**, 37, 1461-1476.
78. Dobrynin, A. V.; Colby, R. H.; Rubinstein, M., Scaling theory of polyelectrolyte solutions. *Macromolecules* **1995**, 28, 1859-1871.
79. Pfeuty, P., Conformation des polyelectrolytes ordre dans les solutions de polyelectrolytes. *Journal Physique France College* **1978**, 39, C2-149.
80. Rubinstein, M.; Colby, R. H.; Dobrynin, A. V., Dynamics of semidilute polyelectrolyte solutions. *Physical Review Letters* **1994**, 73, 2776-2779.
81. Stevens, M. J.; Kremer, K., The nature of flexible linear polyelectrolytes in salt free-solution: a molecular dynamics study. *The Journal of Chemical Physics* **1995**, 103, 1669-1690.
82. Philipp, B.; Dawydoff, W.; Linow, K. J., Poly-electrolyte complexes. *Zeitschrift für Chemie* **1982**, 22, 1-13.

83. Castelnovo, M.; Joanny, J. F., Complexation between oppositely charged polyelectrolytes: Beyond the Random Phase Approximation. *The European Physical Journal E* **2001**, 6, 377-386.
84. Kabanov, V. A.; Zezin, A. B., Soluble interpolymeric complexes as a new class of synthetic polyelectrolytes. *Pure and Applied Chemistry* **1984**, 56, 343-354.
85. Tsuchida, E.; Osada, Y.; Sanada, K., Interaction of poly(styrene sulfonate) with polycations carrying charges in the chain backbone. *Journal of Polymer Science A: Polymer Chemistry* **1972**, 10, 3397-3404.
86. Pergushov, D. V.; Izumrudov, V. A.; Zezin, A. B.; Kabanov, V. A., Effect of low-molecular-mass salts on the behaviour of water-soluble nonstoichiometric polyelectrolyte complexes. *Vysokomolekulyarnye Soedineniya. Serie A* **1993**, 35, 844-849.
87. Petzold, G.; Nebel, A.; Buchhammer, H.-M.; K., L., Preparation and characterization of different polyelectrolyte complexes and their application as flocculants. *Colloids and Polymer Science* **1998**, 276, 125-130.
88. Dautzenberg, H., Polyelectrolyte complex formation in highly aggregating systems 1. Effect of salt: Polyelectrolyte complex formation in the presence of NaCl. *Macromolecules* **1997**, 30, 7810-7815.
89. Philipp, B.; Dautzenberg, H.; Linow, K. J.; Kötz, J.; Dawydoff, W., Polyelectrolyte complexes — recent developments and open problems. *Progress in Polymer Science* **1989**, 14, 91-172.
90. Kawaguchi, M.; Takahashi, A., Polymer adsorption at solid liquid interfaces. *Advances in Colloid and Interface Science* **1992**, 37, 219-317.
91. Fleer, G. J.; Cohen-Stuart, M. A.; Scheutjens, J. M. H. M.; Gasgove, T.; Vicent, B., *Polymer at interfaces*. Chapman and Hall: London, 1993.
92. Lyklema, J., *Fundamentals of interface and colloid science: solid-liquid interfaces*. Academic Press: London, 1995.
93. Wiegel, F. W., Adsorption of a macromolecule to a charged surface. *Journal of Physics: Condensed Matter* **1983**, 10, 299.
94. Muthukumar, M., Adsorption of a polyelectrolyte chain to a charged surface. *The Journal of Chemical Physics* **1987**, 86, 7230-7235.
95. Borisov, O. V.; Zhulina, E. B.; Birsthein, T. M., Polyelectrolyte molecule conformation near charged surface. *Journal de Physique II* **1994**, 4, 913-929.
96. Beltran, S.; Hooper, H.; Blanch, H.; Prausnitz, J., Monte Carlo study of polyelectrolyte chain on a charged surface: a Monte Carlo simulation of swelling behavior. *Journal of Physics: Condensed Matter* **1991**, 11, 9907-9923.
97. Hoeve, C. A., Theory of polymer adsorption. *Journal of Polymer Science* **1971**, 34, 1-10.
98. Hoeve, C. A., The general theory of polymer adsorption at a surface. *Journal of Polymer Science* **1970**, 30, 361-367.
99. Hesslink, F. T., On the theory of polyelectrolyte adsorption. The effect of adsorption behavior of the electrostatic contribution to the free energy. *Journal of Colloid and Interface Science* **1977**, 60, 448-466.
100. Van del Schee, H. A.; Lyklema, J., Lattice theory of polyelectrolyte adsorption. *The Journal of Physical Chemistry* **1984**, 1984, 6661-6672.

101. Evers, O.; Fleer, G. J.; Scheutjens, J. M. H. M.; Lyklema, J., Adsorption of weak polyelectrolytes from aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science* **1986**, 111, 446-454.
102. Bohmer, M. R.; Evers, O.; Scheutjens, J. M. H. M., Weak polyelectrolytes between two surfaces-adsorption and stabilization. *Macromolecules* **1990**, 23, 2288-2301.
103. Varoqui, R.; Johner, A.; Elaissari, A., Conformation of weakly charged polyelectrolyte at a liquid solid interface. *The Journal of Chemical Physics* **1991**, 94, 6873-6878.
104. Borukhov, I.; Andelman, D.; Orland, H., Polyelectrolyte solutions between charged surfaces. *Europhysics Letters* **1995**, 32, 499-504.
105. Chatellier, X.; Joanny, J. F., Adsorption of polyelectrolyte solutions on surfaces: a Debye-Hückel theory. *Journal de Physique II* **1996**, 6, 1669-1686.
106. Barford, W.; Ball, R.; Nex, C. M., A nonequilibrium configuration theory of polyelectrolyte adsorption. *Journal of Chemical Society: Faraday Transaction II* **1986**, 82, 3233-3244.
107. Stuart, M. A. C.; Hoogendam, C. W.; DeKeizer, A., Kinetics of polyelectrolyte adsorption. *Journal of Physics: Condensed Matter* **1997**, 9, 7767-7683.
108. Netz, R. R.; Joanny, J. F., Adsorption of semiflexible polyelectrolytes on charged planar surfaces: charge compensation, charged reversal, and multilayer formation. *Macromolecules* **1999**, 32, 9013-9025.
109. Joanny, J. F., Polyelectrolyte adsorption and charge inversion. *The European Physical Journal B* **1999**, 9, 117-122.
110. Dobrynin, A. V.; Deshkovski, A.; Rubinstein, M., Adsorption of polyelectrolytes at oppositely charged surfaces. *Macromolecules* **2001**, 34, 3421-3436.
111. Netz, R. R., Debye-Huckel theory for interfacial geometries. *Physical Review E* **1999**, 60, 3174-3182.
112. Iler, R. K., Multilayers of colloidal Particles. *Journal of Colloid and Interface Science* **1966**, 21, 569-594.
113. Hammond, P. T., Form and function in multilayer assembly: New applications at the nanoscale. *Advanced Materials* **2004**, 16, 1271-1293.
114. Peyratout, C. S.; Dahne, L., Tailor-made polyelectrolyte microcapsules: From multilayers to smart containers. *Angewandte Chemie-International Edition* **2004**, 43, 3762-3783.
115. Discher, D. E.; Janmey, P.; Wang, Y. L., Tissue cells feel and respond to the stiffness of their substrate. *Science* **2005**, 310, 1139-1143.
116. Jomaa, H. W.; Schlenoff, J. B., Salt-induced polyelectrolyte interdiffusion in multilayered films: A neutron reflectivity study. *Macromolecules* **2005**, 38, 8473-8480.
117. Bixler, H. J.; Michaels, A. S., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. Wiley: New York, 1969.
118. Etienne, O.; Picart, C.; Taddei, C.; Keller, P.; Hubsch, E.; Schaaf, P.; Voegel, J. C.; Haikel, Y.; Ogier, J. A.; Egles, C., Polyelectrolyte multilayer film coating and stability at the surfaces of oral prosthesis base polymers: an in vitro and in vivo study. *Journal of Dental Research* **2006**, 85, 44-48.
119. Zhai, L.; Cebeci, F. C.; Cohen, R. E.; Rubner, M. F., Stable superhydrophobic coatings from polyelectrolyte multilayers. *Nano Letters* **2004**, 4, 1349-1353.

120. Sukhorukov, G. B.; Donath, E.; Lichtenfeld, H.; Knippel, E.; Knippel, M.; Budde, A.; Möhwald, H., Layer-by-layer self assembly of polyelectrolytes on colloidal particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1998**, 137, 253-266.
121. Schönhoff, M., In *Novel Methods to Study Interfacial Layers*, Möbius, D.; Miller, R., Eds. Elsevier: Amsterdam, 2001; pp 285-336.
122. Caruso, F.; Niikura, K.; Furlong, D. N.; Okahata, Y., 1. Ultrathin multilayer polyelectrolyte films on gold: Construction and thickness determination. *Langmuir* **1997**, 13, 3422.
123. Picart, C.; Lavalle, P.; Hubert, P.; Cuisinier, F. J. G.; Decher, G.; Schaaf, P.; Voegel, J. C., Buildup mechanism for Poly(l-lysine)/Hyaluronic acid films onto a solid surface. *Langmuir* **2001**, 17, 7414.
124. Ruths, J.; Essler, F.; Decher, G.; Riegler, H., Polyelectrolytes I: Polyanion/Polycation multilayers at the air/monolayer/water interface as elements for quantitative polymer adsorption studies and preparation of hetero-superlattices on solid surfaces. *Langmuir* **2000**, 16, 8871.
125. Schwarz, B.; Schönhoff, M., A ¹H NMR relaxation study of hydration water in polyelectrolyte mono and multilayers adsorbed to colloidal particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2002**, 198, 293-304.
126. Larsson, A.; Kuckling, D.; Schönhoff, M., ¹H NMR of thermoreversible polymers in solution and at interfaces: the influence of charged groups on the phase transition. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2001**, 190, 185-192.
127. Schlenoff, J. B.; Dubas, S. T., Mechanism of polyelectrolyte multilayer growth: Charge overcompensation and distribution *Macromolecules* **2001**, 34, 592-598.
128. Ladam, G.; Schaad, P.; Voegel, J. C.; Schaaf, P.; Decher, G.; Cuisinier, F., In Situ determination of the structural properties of initially deposited polyelectrolyte multilayers. *Langmuir* **1999**, 16, 1249-1255.
129. Castelnovo, M.; Joanny, J.-F., Formation of polyelectrolyte multilayers. *Langmuir* **2000**, 16, 7524-7530.
130. Bertrand, P.; Jonas, A.; Laschewsky, A.; Legras, R., Ultrathin polymer coatings by complexation of polyelectrolytes at interfaces: suitable materials, structure and properties. *Macromolecular Rapid Communications* **2000**, 21, 319-348.
131. Plech, A.; Salditt, T.; Münster, C.; Peisl, J., Investigation of structure and growth of self-assembled polyelectrolyte layers by x-ray and neutron scattering under grazing angles. *Journal of Colloid and Interface Science* **2000**, 223, 74-82.
132. Dubas, S. T.; Schlenoff, J. B., Factors Controlling the growth of polyelectrolyte multilayers. *Macromolecules* **1999**, 32, 8153-8160.
133. Arys, X.; Laschewsky, A.; Jonas, A. M., Ordered polyelectrolyte multilayers 1. Mechanisms of growth and structure formation: A comparison with classical fuzzy multilayers. *Macromolecules* **2001**, 34, 3318-3330.
134. Decher, G., In *The Polymeric Materials Encyclopedia: Synthesis, properties and Applications*. Salomoe, J. C., Ed. CRC press: Boca Raton-Florida, 1996; Vol. 6.
135. Cheung, J. H.; Stockton, W. B.; Rubner, M. F., Molecular-level processing of conjugated polymers 3. Layer-by-layer manipulation of polyaniline via electrostatic interactions. *Macromolecules* **1997**, 30, 2712-2716.

136. Shimazaki, Y.; Mitsuishi, M.; Ito, S.; Yamamoto, M., Preparation of the layer-by-layer deposited ultrathin film based on the charge-transfer interaction. *Langmuir* **1997**, 13, 1385-1387.
137. Decher, G., Zweidimensionale Materialien - supramolekulare Chemie: ultradünne Schichten aus Polyelektrolyten. *Nachrichtliche Chemie Technische Laboratory* **1993**, 41, 793-800.
138. Chen, K.; Caldwell, W. B.; Mirkin, C. A., Fullerene self-assembly onto (MeO)₃Si(CH₂)₃NH₂-modified oxide surfaces. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 115, 1193-1194.
139. Sukhorukov, G. B.; Mohwald, H.; Decher, G.; Lvov, Y. M., Assembly of polyelectrolyte multilayer films by consecutively alternating adsorption of polynucleotides and polycations. *Thin Solid Films* **1996**, 284, 220-223.
140. Keller, S. W.; Kim, H. N.; Mallouk, T. E., Layer-by-layer assembly of intercalation compounds and heterostructures on surfaces - toward molecular beaker epitaxy. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, 116, 8817-8818.
141. Kotov, N. A.; Dekany, I.; Fendler, J. H., Layer-by-layer self-assembly of polyelectrolyte-semiconductor nanoparticle composite films. *Journal of Physical Chemistry* **1995**, 99, 13065-13069.
142. Sun, Y.; Zhang, X.; Sun, C.; Wang, B.; Shen, J., Fabrication of ultrathin film containing bienzyme of glucose oxidase and glucoamylase based on electrostatic interaction and its potential application as a maltose sensor. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1996**, 197, 147-153.
143. Onda, M.; Lvov, Y.; Ariga, K.; Kunitake, T., Sequential reaction and product separation on molecular films of glucoamylase and glucose oxidase assembled on an ultrafilter. *Journal of Fermentation and Bioengineering* **1996**, 82, 502-506.
144. Pommersheim, R.; Schrezenmeir, J.; Vogt, W., Immobilization of enzymes by multilayer microcapsules. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1994**, 195, 1557-1567.
145. Keller, S. W.; Johnson, S. A.; Brigham, E. S.; Yonemoto, E. H.; Mallouk, T. E., Photoinduced charge separation in multilayer thin films grown by sequential adsorption of polyelectrolytes. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, 117, 12879-12880.
146. Hong, H.; Davidov, D.; Chayet, H.; Avny, Y.; Faraggi, E. Z.; Neumann, R., Electroluminescence, photoluminescence and x-ray reflectivity studies of self-assembled ultra-thin films. *Advanced Materials* **1995**, 7, 846-849.

2

METODOLOGÍA E INSTRUMENTACIÓN

El presente capítulo está dividido en tres secciones: la primera se dedicará a detallar los materiales de uso común a lo largo del desarrollo de la Tesis (substratos y reactivos químicos); los materiales específicos (polímeros y partículas coloidales) empleados en los distintos estudios realizados se detallarán en cada capítulo. La segunda parte de este capítulo versará sobre la metodología empleada para la fabricación de las películas (multicapas y monocapas), objeto de estudio en esta tesis, así como de la nomenclatura de las mismas. En la última parte del capítulo se detallarán las técnicas instrumentales empleadas.

2.1 REACTIVOS Y MATERIALES

2.1.1 Substratos

Para la construcción de las películas se han empleado diversos substratos, elegidos generalmente por conveniencia experimental; habitualmente la elección se realizó en función de los requerimientos específicos de las técnicas a emplear. En la Tabla II.1 se recoge un resumen de los distintos substratos empleados, así como información de su carga superficial y sobre su procedencia.

Tabla II.1 Cuadro resumen de los substratos empleados en este trabajo.

Substrato	Carga superficial*	Fabricante
Electrodo de cuarzo con recubrimiento de oro [†] (electrodos para QCM)	Negativa	KSV (Finlandia) SRS (USA)
Obleas de Silicio	Negativa	Siltronix (Francia)
Obleas de Cuarzo para UV	Negativa	Hellma (Alemania)
Cubreobjetos y Portaobjetos de Vidrio	Negativa	Menzel-Glasser (Alemania)
Mica	Negativa	Reliance Co. (USA)

2.1.2 Productos químicos y tratamientos previos

En la preparación de las disoluciones empleadas y en los procesos de lavado de las películas fabricadas se ha empleado agua de calidad Milli-Q (Modelo RG, Millipore), con una resistividad superior a 18.2 MΩ, y un contenido orgánico total (TOC) inferior a 10 ppb.

La limpieza y/u oxidación de todos los substratos se realizó mediante su exposición a disolución *Piranha* preparada in-situ con una relación aproximada 70:30 de H₂SO₄ concentrado (Sigma-Aldrich, Pureza 98%) y H₂O₂ (Sigma-Aldrich, 30% en agua).

Entre los substratos anteriormente reseñados, los electrodos con recubrimiento de oro no presentan carga superficial apreciable, siendo preciso realizar una funcionalización, de los mismos, previa a la construcción de las películas. Este proceso se llevó a cabo mediante el autoensamblado (SAM) de una capa de tiol sobre el oro, mediante la formación de un enlace covalente entre el tiol y el oro. En los estudios realizados se empleó el 3-mercaptopropanosulfonato de sodio (HS-(CH₂)₃-SO₃⁻ Na⁺, Sigma-Aldrich, Pureza > 90%). Para la disolución del tiol (saturada) se empleo Etanol Absoluto (Quimivita). La funcionalización se produce por inmersión del substrato en la correspondiente disolución durante un período de al menos 24 horas; la adsorción es casi completa tras la primera hora, pero alargando el tiempo de adsorción se obtiene una SAM con menor números de defectos y por lo tanto con una densidad de carga más homogénea.¹ La densidad de carga de nuestras superficies tiolizadas es del orden de 10¹⁵ cargas.cm⁻²

* La carga superficial en los substratos se consigue generalmente por un tratamiento con mezcla *Piranha* (altamente oxidante) previo a su empleo. Como excepciones encontramos los electrodos de cuarzo con recubrimiento de oro que precisan un proceso de tiolización en EtOH y la segunda excepción es la mica que en su forma natural tras un proceso de exfoliación ya presenta en su superficie carga negativa.

[†] En el caso de los electrodos con recubrimiento de oro es también posible evaporar una lámina de un material en su superficie, en nuestro trabajo se han empleado para algunos experimentos electrodos con una capa de óxido de silicio (KSV, Finlandia).

(determinada empleando una microbalanza de cristal de cuarzo[‡] para obtener la masa de tiol depositada). Tras el proceso de tiolización del oro, la superficie se lava con una disolución de HCl diluido (Pureza 32%, Riedel de Hãen (Alemania)) y después abundantemente con agua Milli-Q.

En algunos estudios realizados se ha necesitado variar la densidad de carga de la superficie para lo que se ha empleado un análogo al tiol anterior pero esta vez sin carga, eligiéndose el 3-propanotiol (Sigma-Aldrich, Pureza 98%).

La mayoría de los experimentos se han realizado empleando disoluciones de fuerza iónica conocida y constante, empleando para ello NaCl (Sigma-Aldrich, Pureza $\geq 99.5\%$).

2.2 CONSTRUCCIÓN DE LAS PELÍCULAS Y NOMENCLATURA

2.2.1 Construcción de las películas

En la Figura 2.1 se representa esquemáticamente el proceso de fabricación de las películas estudiadas a lo largo de esta Tesis.

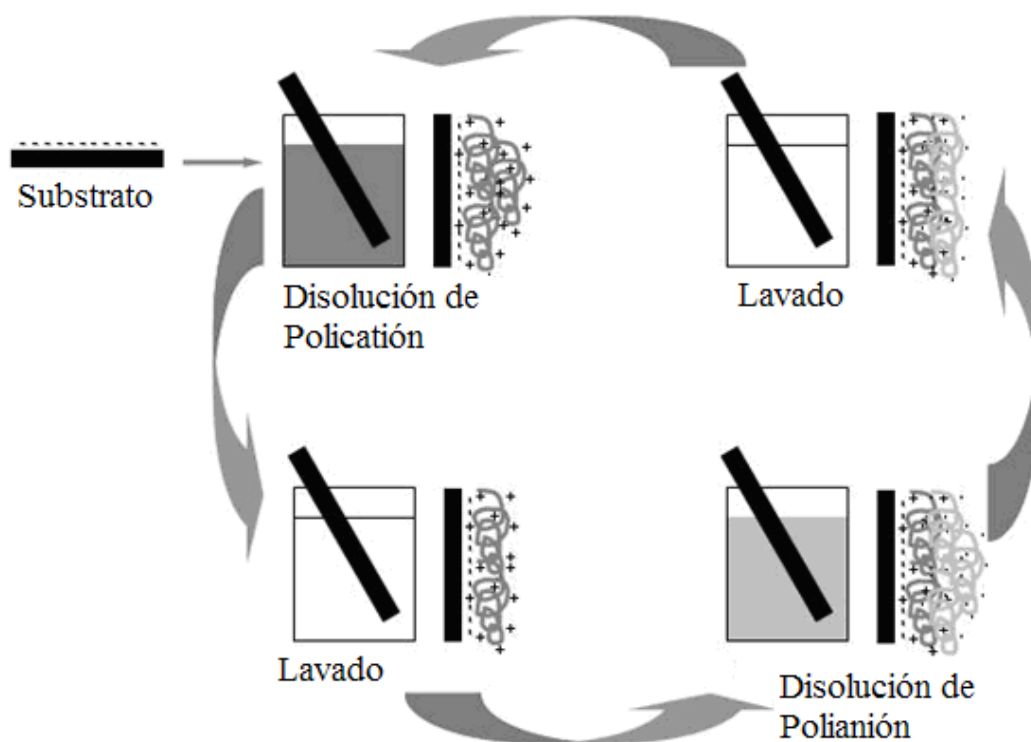


Figura 2.1 Esquema del proceso de construcción de una multicapa utilizando la técnica LbL sobre un sustrato sólido con carga negativa.

La construcción de las películas ha sido realizada en todos los casos de forma manual, en el caso del estudio de la adsorción de una sola capa (Capítulo 3), la fabricación

[‡] La técnica de la Microbalanza de Cristal de Cuarzo (QCM) se describe en la parte correspondiente a la instrumentación de este capítulo.

se realizó mediante el tratamiento del correspondiente sustrato, cargado o no, con el polímero objeto de análisis seguido del lavado una vez completada la adsorción con el disolvente usado en la disolución polimérica.[§] En el caso de la construcción de multicapas, tras la adsorción de la primera capa sobre el correspondiente sustrato y el posterior lavado, se inicia un nuevo ciclo de adsorción por exposición de la película a un material de carga opuesta; tras esta nueva adsorción se vuelve a realizar un proceso de lavado. Estos ciclos de adsorción y lavado de las correspondientes películas se pueden realizar el número de veces necesarias hasta obtener una multicapa con el número de capas deseado. El proceso descrito es la base del método de ensamblaje capa a capa (LbL) dirigido por interacciones electrostáticas (ESA).²⁻⁴

2.2.2 Nomenclatura de las multicapas

Para realizar la identificación de las multicapas construidas se va a seguir a lo largo de toda la Tesis un criterio común.

La identificación del bloque central de la multicapa se hará como $(A+B)_n$ donde A corresponde al material que se usa como primera unidad repetitiva y B a la segunda capa del bloque, y el subíndice n hace referencia al número de veces que se repite el bloque, ejemplos de esta notación aparecen en las multicapas estudiadas en el Capítulo 4 como son $(PDADMAC+PSS)_n$ o $(PAH+PSS)_n$. En el caso de que las multicapas se hayan ensamblado con componentes en distintas condiciones, más concretamente en el caso en el que las capas se han ensamblado con distinto pH (Capítulo 6), la nomenclatura sería similar pero se incluiría el pH concreto de la siguiente forma $(A_{pH=x}+B_{pH=y})_n$, un ejemplo de esta nomenclatura serían las multicapas del tipo $(PAA_{pH=2.7}+CHI_{pH=5})_n$. Cuando no se hace referencia a las condiciones de ensamblaje en la nomenclatura es debido al hecho de que las multicapas han sido ensambladas en agua o en condiciones que vendrán especificadas en cada caso concreto.

En algunas multicapas antes de la adsorción del bloque inicial se puede adsorber una monocapa de algún material que no forma parte de la unidad repetitiva central del sistema; en este caso la notación de la multicapa sería $C(A+B)_n$, seguido de las condiciones de adsorción, en estos casos C hace referencia al material adsorbido antes del bloque central de la multicapa, un ejemplo de esta nomenclatura serían las multicapas tipo $PEI(PAA_{pH=5}+CHI_{pH=5})_n$.

En algunos casos dentro de la unidad repetitiva central se introduce un determinado material cada cierto número de capas, esto se identificaría con una notación tipo $[(A+B)_mD]_n$, donde $(A+B)_m$ hace referencia al bloque que se repite dentro de la unidad

[§] En ciertos experimentos cuando la multicapa ha sido ensamblada con materiales adsorbidos en distintas condiciones, el lavado intermedio se realiza con agua y no con una disolución en similares condiciones de la empleada para los procesos de adsorción, caso de las multicapas estudiadas en el Capítulo 6.

repetitiva siendo m el número de veces que se repite dicha unidad antes de la adsorción del material extra, y D hace referencia al material que aparece en el bloque repetitivo de la multicapa cada cierto número de capas; finalmente n es el subíndice que indica el número de veces que se repite todo el conjunto de elementos en la multicapa. Un ejemplo de este tipo de nomenclatura aparece en el Capítulo 4 [(PDADMAC+PSS- h_7) $_m$ PSS- d_7] $_n$.

Las nomenclaturas más específicas que se puedan emplear en ciertos momentos de la presente tesis se irán comentando cuando se haga uso de ellas.

2.3 INSTRUMENTACIÓN

2.3.1 Microbalanza de Cristal de Cuarzo (QCM)⁵

En los últimos años, se ha producido un amplio progreso en el desarrollo y aplicación de la Microbalanza de Cristal de Cuarzo (QCM) para el análisis de espesores y propiedades mecánicas de películas depositadas tanto desde medios gaseosos como medios líquidos.^{6, 7} Dado que el comportamiento de los resonadores de cuarzo es similar al de los cristales usados como estándares de frecuencias, existe una amplia variedad de configuraciones para los circuitos que describen su comportamiento, pudiéndose adaptar estos en función de las propiedades requeridas.⁸ El origen de la balanza de cuarzo se debe a los estudios pioneros de Günter Sauerbrey⁹ que empleo resonadores de cuarzo como sensores gravimétricos, el desarrollo posterior de este tipo de dispositivos ha conducido a la aparición de múltiples aplicaciones, científicas y tecnológicas, de esta técnica; tanto para estudios de sistemas en la interfase gas/sensor como líquido/sensor.

Cuando se trabaja con una QCM hay que tener en cuenta, siempre, que su parte esencial es un cristal de cuarzo que se encuentra entre dos electrodos, uno en la parte superior y otro en la parte inferior del cristal, que generalmente son de oro, siendo la parte activa del equipo. El electrodo inferior actúa como contacto eléctrico con el resto del circuito oscilador y el superior es la zona donde se deposita el material. En la Figura 2.2 se esquematiza un cristal de cuarzo, donde se puede observar la estructura comentada. La ecuación de Sauerbrey contiene los elementos esenciales que permiten entender la aplicación en gravimetría de la QCM, esta ecuación describe una relación lineal entre la masa depositada sobre el cristal y el cambio en la frecuencia de resonancia, las limitaciones de esta ecuación se detallarán más adelante. La ecuación de Sauerbrey puede expresarse como,

$$m_f = -C \frac{\Delta f}{\nu} = -Z_q \frac{\Delta f}{2\nu f_r^2} \quad (2.1)$$

donde m_f es la masa depositada sobre el sensor, $C = Z_q/(2f_0^2)$ es un factor de sensibilidad dependiente del cristal utilizado, siendo el valor $17.8 \text{ ng}\cdot\text{s}^{-1}$ para los cristales usados en esta

Tesis, Δf es el cambio de frecuencia del cristal de cuarzo al adsorberse material, v es el número de armónico, f_f es la frecuencia fundamental del cristal de cuarzo (aproximadamente 5 MHz para los cristales utilizados) y $Z_q = 8.8 \cdot 10^6 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ es la impedancia del cristal de cuarzo que se puede definir según la siguiente expresión,

$$Z_q = \rho_q \mu_q \quad (2.2)$$

donde ρ_q es la densidad del cuarzo ($2.65 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) y μ_q es el modulo de cizalla del cristal de cuarzo ($2.95 \cdot 10^6 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-2}$).

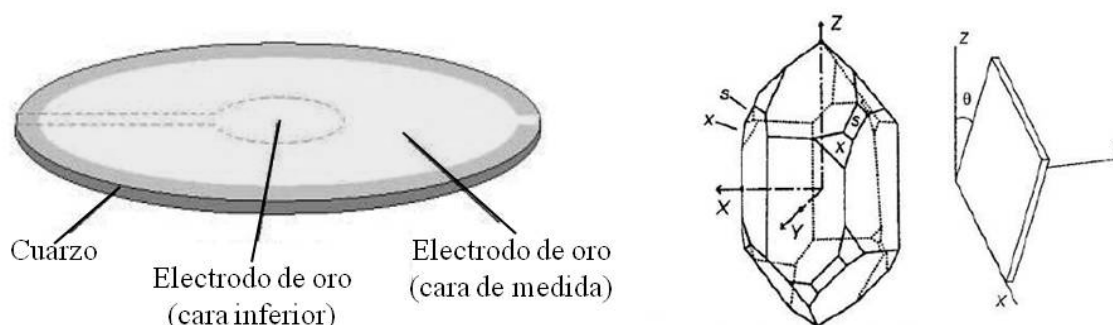


Figura 2.2 Representación esquemática de un cristal de cuarzo y sus correspondientes ejes cristalográficos, adaptado de la Application Note Número 109 de KSV Instruments (Finlandia).

A la hora de utilizar sensores de cuarzo es esencial elegir adecuadamente el tipo de corte que presentan los cristales, dado que este define la estabilidad de su frecuencia de resonancia. Generalmente el empleo más habitual de los sensores de cuarzo es como resonadores que trabajan en modo de cizalla (TSM), siendo en estos casos el mejor corte del cristal el de tipo AT. Los cristales de cuarzo experimentan tres modos acústicos, de diferente velocidad, polarización y acoplamiento piezoeléctrico, dichos modos se suelen ordenar en función de la velocidad de la onda, siendo “a” el de velocidad más rápida y “c” el modo de velocidad más lenta.¹⁰ El modo “a” es llamado cuasi-longitudinal, dado que su componente primaria se encuentra en la dirección de propagación de la onda. En los modos “b” y “c” denominados como modo rápido y modo lento de cuasi-cizalla, respectivamente, su comportamiento viene dominado por la componente de cizalla. Debido a la existencia de dos electrodos en las superficies principales del cristal, se pueden excitar los tres modos acústicos, que están asociados con propagación de ondas en la dirección normal al cristal. Cuando un corte específico tiene un factor de acoplamiento distinto de cero, al aplicar un voltaje AC se inducirá una onda acústica a la frecuencia de excitación. Las condiciones límite establecidas en la parte superior e inferior del cristal junto con la velocidad del sonido en el cristal definen la frecuencia de resonancia.

La reflexión coherente de las ondas de sonido en las superficies superior e inferior del cristal conduce a una serie de ondas acústicas estacionarias entre estas dos superficies del cuarzo. Dada la naturaleza piezoeléctrica del cuarzo existen, por cada modo de

oscilación, dos juegos de frecuencias de resonancia acústica, que dependen de las condiciones eléctricas de contorno. El primero denominado antiresonancia (resonancia en paralelo), corresponde al cristal en condiciones de circuito abierto, mientras que el segundo juego de frecuencias de resonancia corresponde al cristal en condiciones de cortocircuito y corresponde a lo que propiamente se conoce como resonancia (resonancia en serie). Las diferencias entre una y otra provienen de la rigidez piezoeléctrica, acompañada por diferencias en la velocidad del sonido. Las frecuencias de antiresonancia de los tres modos acústicos se encuentran completamente desacopladas y viene dadas por,

$$f_m = v \frac{v_m}{2h_q} \quad (2.3)$$

donde v_m es la velocidad de la onda correspondiente al modo m , h_q es el espesor del cuarzo, y v es el número de armónico (en los cristales de cuarzo al excitar la resonancia de la frecuencia fundamental, aparecen armónicos en los múltiplos impares de dicha frecuencia), solo siendo válidos los armónicos impares, dado que los pares no pueden ser excitados bajo condiciones de carga simétrica. Sin embargo, para el caso de las frecuencias de resonancia existe acoplamiento entre los modos y dichas frecuencias no se pueden definir de forma unívoca.¹¹

El tipo de corte de los cristales de cuarzo se define en función de dos ángulos denominados ϕ_q y θ_q ,¹² dichos ángulos, como consecuencia de la simetría del cuarzo, varían entre -90° y 90° para el caso de θ_q y entre 0° y 30° para el caso de ϕ_q .¹³ Algunos de los cortes, del cristal, más habituales se detallan en la Tabla II.2.

Tabla II.2 Diferentes cortes para cristales de cuarzo.

Corte	AT	BT	DT	FC	IT	SC	LC	RT
$\theta_q / ^\circ$	-35.25	49.20	52	-34.33	-34.08	-33.93	-9.39	34.50
$\phi_q / ^\circ$	0	0	0	15	19.10	21.93	11.17	15

El criterio fundamental a la hora de seleccionar el cristal a utilizar es la ausencia de desplazamiento longitudinal, obteniéndose las mejores condiciones de medida cuando los cortes dan lugar a oscilaciones de cizalla exclusivamente o al menos de forma predominante. Estas condiciones óptimas se consiguen con cristales cortados en la dirección del eje que corresponde a $\phi_q = 0$. Siendo los utilizados a lo largo de la presente Tesis, los cristales con corte AT, cuyo esquema de funcionamiento se muestra en la Figura 2.3. En los cristales de cuarzo de corte AT al aplicar una diferencia de potencial sobre ellos se excita su oscilación en el modo de cizalla con una longitud de onda λ , propagándose esta oscilación a lo largo del espesor del cristal (TSM).

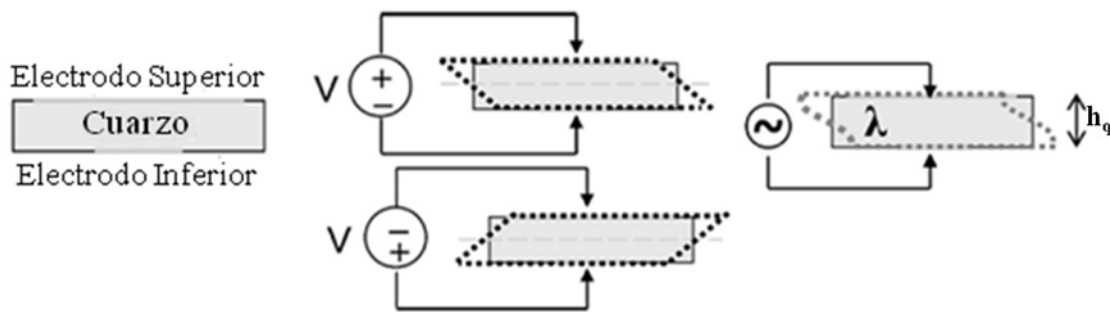


Figura 2.3 Esquema del funcionamiento de la QCM, adaptado de la referencia 5.

2.3.1.1 Modelando el comportamiento del cristal de cuarzo: ¿es realmente la QCM un sensor gravimétrico?

Anteriormente se presentó la aplicación de la Microbalanza de cristal de cuarzo como sensor gravimétrico, haciendo uso de la ecuación de Sauerbrey (ec.(2.1)).⁹ Sin embargo, la aplicabilidad de dicha ecuación viene limitada por las siguientes condiciones:

- La masa depositada tiene que ser pequeña con respecto a la masa del cristal.
- La película debe estar rígidamente adsorbida en la superficie del cuarzo, es decir, su movimiento no debe tener retardo con respecto al cristal de cuarzo.
- La película debe estar distribuida uniformemente sobre todo el área activa del electrodo.

Los fenómenos de fricción en la muestra (pérdidas viscosas), producidos como consecuencia de la hidratación de las muestras (la ecuación de Sauerbrey no contempla la presencia de líquido en contacto con el electrodo), conducen al amortiguamiento de la oscilación del cristal, lo que lleva a la necesidad de obtener información no solo de las variaciones de frecuencia sino también de la disipación de energía durante el proceso de oscilación, es decir del factor de disipación, D . Esta limitación impide utilizar el formalismo de Sauerbrey en la descripción de las películas adsorbidas desde fluidos. Dicho factor de disipación, D , se obtiene del decaimiento de la oscilación tras una conexión-desconexión periódica, de la diferencia de potencial que se aplica sobre el cristal, a la frecuencia de resonancia. Mediante un ajuste del decaimiento (amortiguamiento en ausencia de diferencia de potencial aplicado) a la ec.(2.4), se puede obtener tanto la frecuencia de resonancia como la disipación de energía del cristal de cuarzo y por tanto el factor de disipación, ec.(2.5).

$$A = A_0 e^{-t/\tau} \sin(2\pi f t + \alpha) \quad (2.4)$$

$$D = \frac{1}{\pi f \tau} = \frac{1}{Q} = \frac{E_{\text{dis}}}{2\pi E_{\text{st}}} \quad (2.5)$$

donde Q es el factor de calidad, E_{st} la energía almacenada en el sistema oscilante, y E_{dis} es la energía disipada durante la oscilación.

La Figura 2.4 muestra el esquema del proceso de medida de la balanza de cuarzo disipativa, D-QCM y el correspondiente a la electrónica del equipo.

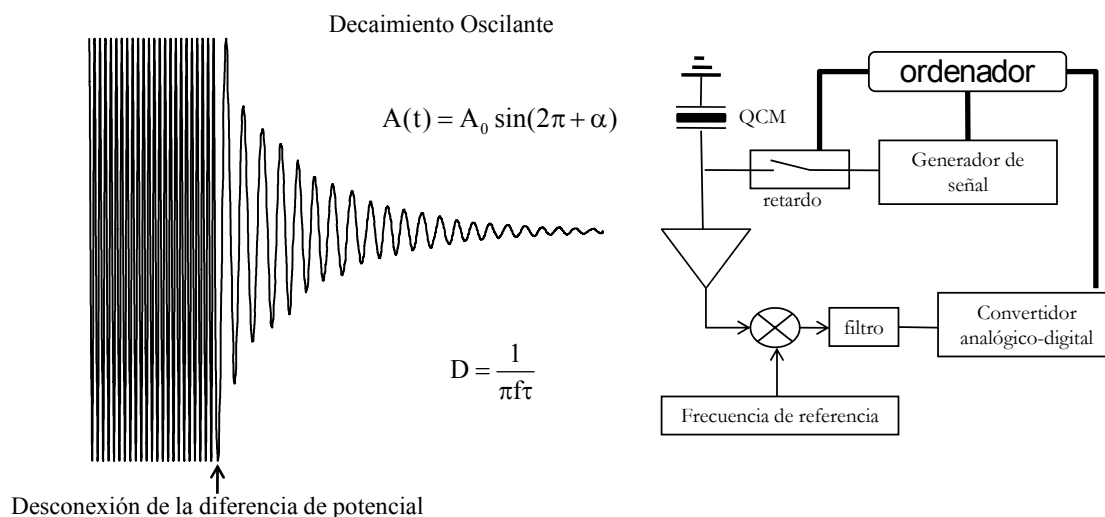


Figura 2.4 Esquema del proceso de medida mediante una D-QCM y del esquema de la electrónica del equipo.

Kasemo et al.,^{14, 15} mediante la aplicación de modelos mecánicos continuos (modelo de Voigt o el formalismo acústico de multicapas), establecieron un formalismo que permite relacionar los datos experimentales de cambios de frecuencia, Δf , y de disipación, ΔD , con las propiedades viscoelásticas de las película.

Un procedimiento paralelo¹⁶ para el análisis de los resultados obtenidos, mediante la D-QCM, es el modelo desarrollado por Johannsmann,¹⁷⁻²⁰ en los años 90 del siglo anterior. Este modelo ha sido la base de prácticamente todos los desarrollos posteriores realizados para el estudio de películas depositadas sobre un cristal de cuarzo, tanto en aire como en líquidos.²¹ Dicho método consiste en aplicar una aproximación basada en circuitos equivalentes para realizar el análisis cuantitativo del espectro de impedancias.

El análisis de impedancias se lleva a cabo conectando el cristal de cuarzo a un analizador de impedancias y aplicando sobre el cristal una diferencia de potencial a diferentes frecuencias. De la medida de la corriente en función del voltaje aplicado, se obtiene información del espectro de impedancias del cristal o en su forma más habitual de las curvas conductancia - frecuencia, ejemplos de espectros de impedancias se muestran en la Figura 2.5. La obtención del espectro de impedancias, está basado en la aplicación de la ley de Ohm, puesto que la naturaleza piezoeléctrica de los cristales de cuarzo permite interpretar el comportamiento mecánico del cuarzo mediante el estudio de su respuesta eléctrica, la explicación detallada de esta fenomenología se presentará más adelante.²²

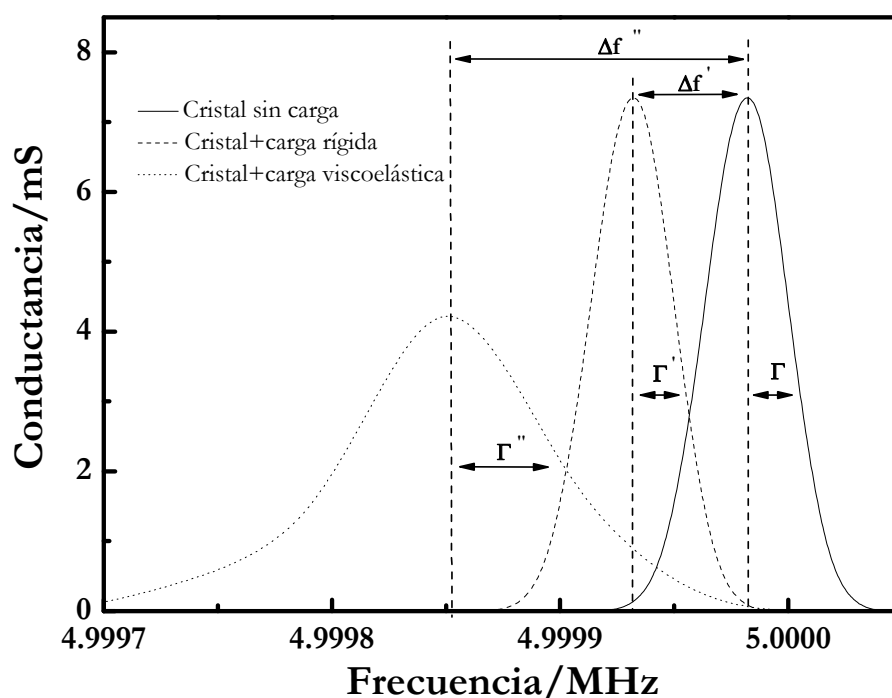


Figura 2.5 Espectro de impedancias idealizado de un cristal sin carga y con distintas condiciones de carga.

Para realizar un análisis cuantitativo de los resultados obtenidos del espectro de impedancias, representado en la Figura 2.5, es necesario definir diversos parámetros. En primer lugar, debe tenerse en cuenta que la frecuencia se define como una magnitud compleja, $f^* = f_0 + i\Gamma$, donde la parte real, f_0 , es la frecuencia de resonancia y la componente imaginaria, Γ , la anchura de banda (equivalente al inverso del tiempo característico de amortiguamiento en el dominio de tiempos). La definición de la frecuencia como una magnitud compleja es algo clásico en todo tipo de experimentos oscilatorios y en particular en reología.⁵ Las variaciones en la parte real de la frecuencia se asocian a la adsorción de material sobre el cristal de cuarzo y a la componente elástica de las propiedades mecánicas de dicho material. Mientras que la parte imaginaria de la frecuencia, es decir el ensanchamiento de banda, se relaciona con la componente de fricción viscosa de las propiedades mecánicas del material adsorbido. Por este motivo, el análisis de los espectros de impedancias es complicado, sin embargo cuando se realiza adecuadamente conduce a información, no solo de las cantidades de material adsorbido, sino de las propiedades mecánicas del mismo.

En los espectros mostrados en la Figura 2.5, se observan diversos estados del cristal de cuarzo, existiendo una primera curva correspondiente al espectro de impedancias de un cristal donde no hay ningún tipo de película adsorbida (cristal sin carga^{**}), dicho espectro

^{**} En este contexto se utiliza carga como traducción de *load* en un contexto mecánico, es decir haciendo referencia a masa adsorbida.

se ve modificado por la adsorción de material (proceso de carga) sobre la superficie del cristal produciéndose como efecto más notorio una disminución de la frecuencia de resonancia. Dependiendo del comportamiento mecánico de la película depositada, también se pueden producir variaciones en la anchura de las bandas del espectro, cuando la carga que se adsorbe es una película que se puede considerar rígida, la anchura del espectro de impedancias no se ve afectada $\Gamma \approx \Gamma'$, puesto que en la oscilación el cristal y la película se mueven solidariamente, sin embargo, si la carga que se adsorbe sobre el cristal es de naturaleza viscoelástica, se produce un ensanchamiento de banda junto al decrecimiento de frecuencia, $\Gamma > \Gamma''$, dicho ensanchamiento del espectro de impedancias viene ocasionado por fenómenos de disipación viscosa debido a la naturaleza de la película depositada, apareciendo un retardo en la oscilación de la muestra con respecto al cristal.

Para poder abordar el estudio cuantitativo de películas, en ambos métodos, es necesario conocer de manera independiente el espesor o la densidad de la película, siendo normalmente está última la que se suele considerar igual a la densidad del material a estudiar. Además para poder obtener información cuantitativa precisa de parámetros tales como, espesores y propiedades mecánicas, es necesario realizar medidas para distintos armónicos impares del cristal de cuarzo.

Los dos métodos comentados anteriormente han demostrado ser válidos para el estudio de películas depositadas sobre un cristal de cuarzo,^{19, 23} siendo además ambos equivalentes dada la relación existente entre la disipación y la anchura de banda del espectro de impedancias, Γ , de acuerdo con la siguiente relación,

$$D = Q^{-1} = \frac{2\Gamma}{f} \quad (2.6)$$

A continuación se desarrollaran en detalle los dos modelos existentes para la modelización de los datos obtenidos mediante la técnica QCM.

2.3.1.1.1 Modelo de Johannsmann

Como ya se ha comentado anteriormente, del análisis del espectro de impedancias es posible obtener información del comportamiento de un cristal de cuarzo. Existen tres estrategias que permiten obtener una expresión general del comportamiento del cristal en distintas condiciones, con o sin carga, estas tres aproximaciones son:

- Aproximación matemática: ecuación de ondas y condición de continuidad.
- Aproximación óptica: la QCM como un reflectómetro acústico.
- Aproximación eléctrica: circuitos equivalentes (analogía electromecánica).

Siendo esta última la más habitualmente empleada en el estudio del comportamiento de resonadores de cuarzo, y por lo tanto la que se va a seguir en esta Tesis.⁵

2.3.1.1.1.a Analogía electromecánica en el comportamiento de cristales de cuarzo

La posibilidad de analizar el comportamiento mecánico del cristal de cuarzo, cuando se modifica por la adsorción de material en su superficie, mediante el estudio de la respuesta eléctrica de un circuito equivalente (modelos de línea de transmisión, TLM),²⁴ es lo que se denomina analogía electromecánica. Este tipo de estudios son posibles gracias a la naturaleza piezoeléctrica del cuarzo, la analogía electromecánica implica, que a la hora de analizar el comportamiento del cristal, las fuerzas se convierten en voltajes y las velocidades en corrientes. Generalmente, el cociente entre fuerza y velocidad es lo que se denomina “impedancia mecánica”. Junto a la analogía electromecánica es necesario considerar la analogía electroacústica, donde la relación entre velocidad y tensión es llamada “impedancia de carga”, dado que la “impedancia acústica”, Z_q , es una propiedad del material.

La analogía electromecánica recurre a simples equivalencias como son una resistencia, una inductancia y un condensador, que corresponderían a un pistón (cuantificado en un coeficiente de fricción, ξ_d), una masa (cuantificada por m_d) y un muelle (cuantificado por la constante de amortiguamiento, κ_d) en un modelo mecánico. El cociente entre la fuerza, F , y la velocidad, u , es la impedancia mecánica $Z_m = F/u$, definida para el pistón como $Z_m = \xi_d$.

El acoplamiento piezoeléctrico se representa por un transformador, caracterizado por la razón del número de bucles, ϕ_d , presentando dimensiones de corriente/velocidad. La función del transformador es separar la parte eléctrica y la acústica de la red, cumpliéndose las siguientes ecuaciones,

$$I_{el} = \phi_d u \quad (2.7)$$

$$U_{el} = \frac{1}{\phi_d} F = \frac{1}{\phi_d^2} A \sigma_s \quad (2.8)$$

$$Z_{el} = \frac{U_{el}}{I_{el}} = \frac{1}{\phi_d^2} \frac{A \sigma_s}{u} = \frac{1}{\phi_d^2} Z_m \quad (2.9)$$

$$\phi_d = \frac{A e_{26}}{h_q} \quad (2.10)$$

donde I_{el} , U_{el} y Z_{el} corresponden a la intensidad de corriente, al voltaje aplicado y a la impedancia eléctrica del circuito empleado, respectivamente. A es el área efectiva del

cristal de cuarzo en contacto con la muestra que se va a adsorber, σ_s es el esfuerzo y e_{26} es el coeficiente de esfuerzo piezoeléctrico que adopta el valor $9.65 \cdot 10^{-2} \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$.²⁵

En la analogía electromecánica es necesario tener en cuenta que, al representar por medio de circuitos equivalentes los comportamientos mecánicos, los elementos que se encuentran en serie en la representación mecánica deben ser representados en paralelo, en el correspondiente circuito eléctrico. Esto es debido a que, mientras en configuraciones eléctricas en paralelo, las corrientes (velocidades) son aditivas, cuando los elementos mecánicos se ponen en paralelo, sus correspondientes elementos en el circuito equivalente se deben representar en serie, dado que los voltajes (fuerzas) son aditivos cuando se colocan en serie (ver Figura 2.6).

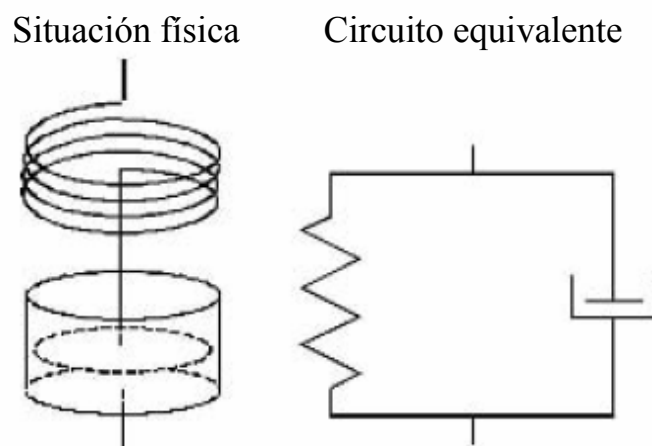


Figura 2.6 Representación de elementos mecánicos mediante un circuito equivalente, adaptado de la referencia 5.

La utilidad de la representación del comportamiento mecánico en forma de circuitos equivalentes, radica en la posibilidad de definir la impedancia de carga, Z_L , como la razón entre la tensión y la velocidad en la superficie del cristal.

El circuito clásico utilizado para modelar el comportamiento de resonadores de cuarzo próximos a la resonancia es el denominado Butterworth - Van Dyke (BVD)²⁶, representado en la Figura 2.7.

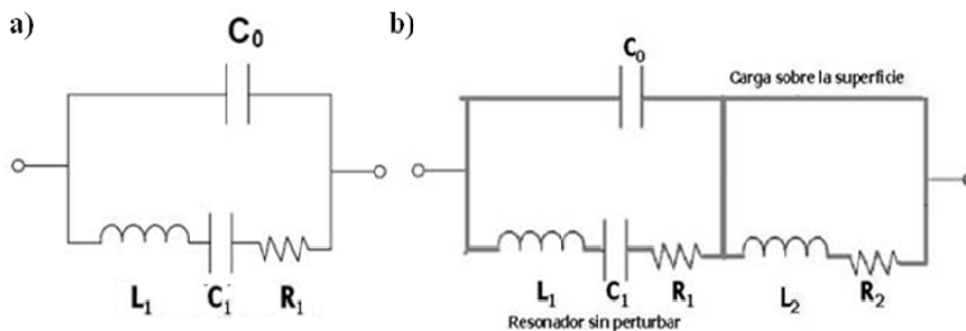


Figura 2.7 Representación esquemática del circuito BVD de un cristal. a) Sin carga en su superficie. b) Con una carga en su superficie (imagen de la derecha).

A la hora de describir el circuito equivalente BVD, se deben analizar sus componentes que dependen de las características del cristal de cuarzo:

- R_1 (Resistencia) corresponde a la disipación de energía de oscilación del cristal.
- C_1 (Capacitancia) corresponde a la energía almacenada en la oscilación.
- L_1 (Inductancia) corresponde a la componente inercial del cristal en la oscilación, la cual está relacionada con la masa desplazada durante la misma.
- C_0 es la capacitancia estática que se genera entre los electrodos.

Los elementos del circuito equivalente dependen de las propiedades físicas y de las dimensiones del cristal, como muestran las siguientes ecuaciones,

$$C_0 = \frac{A \cdot \epsilon_{22}}{h_q} \quad (2.11)$$

$$C_1 = \left[\frac{8 \cdot A \cdot e_{26}^2}{\pi^2 h_q c_{66}'} \right]_{N=1} = \frac{8K^2 C_0}{(N\pi)^2} \quad (2.12)$$

$$L_1 = \frac{h_q^3 \rho_q}{8 \cdot A \cdot e_{26}^2} = \frac{1}{\omega_0^2 \cdot C_1} \quad (2.13)$$

$$R_1 = \left[\frac{h_q \eta_q \pi^2}{8 A e_{26}^2} \right]_{\omega=\omega_0} = \frac{\eta_q}{c_{66}'} \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^2 \quad (2.14)$$

En estas ecuaciones aparecen una serie de parámetros: la constante elástica del cuarzo corregida por el efecto piezoeléctrico ($c_{66}' = 2.957 \cdot 10^{10} \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$), la permitividad dieléctrica del cuarzo ($\epsilon_{22} = 4.020 \cdot 10^{-11} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$), la viscosidad del cuarzo (η_q), la frecuencia angular de oscilación ($\omega = 2\pi f$) (con el subíndice cero se indica que corresponde a la frecuencia fundamental) y el factor de acoplamiento electromecánico (K).

Cuando existe un material en contacto con la superficie del cristal de cuarzo, el comportamiento electromecánico se modifica (ver Figura 2.7.b). Para dar cuenta de este hecho se añaden las siguientes contribuciones al circuito BVD, del cristal sin perturbar:

- L_2 corresponde a la componente inercial del material adsorbido.
- R_2 corresponde a la disipación de energía como consecuencia de la adsorción del material.

El circuito BVD es el más simple que se puede emplear para definir el comportamiento electromecánico del cristal de cuarzo, tomándose por ello como punto de partida para el desarrollo posterior, que se introducirá a continuación.

2.3.1.1.1.b Relación entre el cambio de frecuencia y la Impedancia de carga^{††}

A partir del circuito BVD, es posible analizar como varía la frecuencia de resonancia por acción de una carga, para ello se deriva la relación entre la impedancia de carga y el cambio de frecuencia. Partiendo de un muelle con constante elástica compleja, $\kappa_d^* = \kappa_d + i\omega\xi_d$, y un cristal con autofrecuencias, $\omega_0^* = (\kappa_d^*/m_d)^{1/2}$, se establece la condición de resonancia cuando,

$$\begin{aligned} 0 &= i\omega_r^* m_d + \frac{\kappa_d^*}{i\omega_r^*} + AZ_L = i\sqrt{\kappa_d^* m_d} \left(\frac{\omega_r^*}{\omega_0^*} - \frac{\omega_0^*}{\omega_r^*} \right) + AZ_L \\ &= i\sqrt{\kappa_d^* m_d} \frac{(\omega_r^* + \omega_0^*)(\omega_r^* - \omega_0^*)}{\omega_0^* \omega_r^*} + AZ_L \approx i\sqrt{\kappa_d^* m_d} \frac{2(\omega_r^* - \omega_0^*)}{\omega_0^*} + AZ_L \\ &\approx iAZ_q^* \frac{\nu\pi}{2} \frac{2\Delta f^*}{f_0^*} + AZ_L \end{aligned} \quad (2.15)$$

donde se ha empleado la igualdad $(\kappa_d^* m_d)^{1/2} = AZ_q^* \nu\pi/2$. La ec.(2.15) utiliza la aproximación $\omega_0 + \omega_r \approx 2\omega_0$, que a su vez, requiere que $\Delta f/f_0 \ll 1$. Las relaciones anteriores permiten escribir $f_0^* = \nu f_f^*$ (siendo f_0 la frecuencia base de cada uno de los armónicos y f_f la frecuencia fundamental), obteniéndose,

$$\frac{\Delta f^*}{f_f^*} \approx \frac{i}{\pi Z_q^*} Z_L = \frac{i}{\pi Z_q^*} \frac{\sigma_s}{u} \quad (2.16)$$

Y si se consideran los ángulos de fase para Z_q^* y f_f^* iguales, la ec.(2.16) se transforma en

$$\frac{\Delta f^*}{f_f^*} = \frac{\Delta f + i\Delta\Gamma}{f_f} \approx \frac{i}{\pi Z_q} Z_L = \frac{i}{\pi Z_q} \frac{\sigma_s}{u} \quad (2.17)$$

Esta ecuación expresa la proporcionalidad entre Δf y $\Delta\Gamma$ con la parte real e imaginaria de la carga, respectivamente. Si se introduce en la ec.(2.14) la definición $Z_q^* = 2m_q f_f^*$ (siendo m_q la masa del cristal de cuarzo), se puede reescribirse la ecuación anterior como

$$\Delta f^* = \Delta f + i\Delta\Gamma \approx \frac{i}{2\pi m_q} Z_L \quad (2.18)$$

^{††} Durante todo el desarrollo del Capítulo el asterisco en las magnitudes indica su naturaleza compleja, y la i hace referencia al número complejo $(-1)^{1/2}$.

La ec.(2.18) pone de manifiesto que la masa del cristal de cuarzo es el único parámetro que conecta la carga y el cambio de frecuencia, esto es lo que se denomina *aproximación de pequeña carga*. Dicha aproximación se evalúa en el entorno de la frecuencia central del armónico considerado, f_0 .

La ec.(2.18) es la ecuación más importante en la descripción física del funcionamiento de la QCM y establece que cuando el cambio de frecuencia es pequeño con respecto a la frecuencia de oscilación, los cambios en la frecuencia compleja son proporcionales a la impedancia de carga del cristal.

2.3.1.1.1.c Deducción de las propiedades mecánicas de los cristales de cuarzo

En el desarrollo de esta sección se estudiará el comportamiento mecánico del cristal de cuarzo en diferentes condiciones, para ello se utilizarán las aproximaciones que se han indicado anteriormente, es decir, la analogía electromecánica y la aproximación de pequeña carga.

2.3.1.1.1.c.1 Medio viscoelástico semi-infinito

En un medio semi-infinito existe una única onda desplazándose con una amplitud definida por $u^{-,0}$, pudiéndose definir la tensión ejercida sobre la superficie del cristal como

$$\sigma_s = -G_{liq} \frac{\partial u}{\partial z} = -G_{liq} (-ik) u^{-,0} = iG_{liq} \frac{\omega}{c_{liq}} u^{-,0} = i\omega G_{liq} \sqrt{\frac{\rho_l}{G_{liq}}} u^{-,0} = i\omega Z_{liq} u^{-,0} \quad (2.19)$$

donde G_{liq} es el módulo de cizalla de la disolución, z es la coordenada del desplazamiento de la onda, k es el vector de onda, ρ_{liq} es la densidad de la disolución y Z_{liq} la impedancia debida a la disolución. Haciendo uso de la ec. (2.14) se obtiene la siguiente expresión para la variación de frecuencia:

$$\frac{\Delta f^*}{f_f} = \frac{i}{\pi Z_q} \frac{\sigma}{u} = \frac{i}{\pi Z_q} Z_{liq} = \frac{i}{\pi Z_q} \sqrt{\rho_{liq} i \omega \eta} = \frac{i}{\pi Z_q} \frac{-1+i}{\sqrt{2}} \sqrt{2\pi v f_f \rho_{liq} (\eta' - i\eta'')} \quad (2.20)$$

donde η hace referencia a la viscosidad compleja, siendo η' y η'' sus partes reales e imaginarias, respectivamente. La ec.(2.20), fue derivada independientemente por Borovikov²⁷ y Kanazawa.²⁸ Una ecuación similar había sido descrita por Mason para resonadores torsionales.²⁹ Esta ecuación es estrictamente válida para el caso de disoluciones con un comportamiento Newtoniano ($\eta'=\text{constante}$ y $\eta''=0$), en contacto con el cristal de cuarzo.

Es importante resaltar que la QCM solo proporciona información de las proximidades de la interfase cristal-disolución, puesto que la onda de cizalla decae exponencialmente dentro del líquido de acuerdo con

$$\frac{u(z)}{u_0} = \exp(-i(k' - ik'')z) = e^{-\frac{i\omega z}{c}} = e^{-z\sqrt{\frac{i\rho_{liq}\omega}{(\eta' - i\eta'')}}} \quad (2.21)$$

que en el caso de líquidos Newtonianos se reduce a,

$$\frac{u(z)}{u_0} = e^{-\frac{z}{\delta}(1+i)} \quad (2.22)$$

donde $\delta = (2\eta' / (\rho_{liq}\omega))^{1/2}$ es la longitud de penetración. La Tabla II.3 muestra la longitud de penetración para los diferentes armónicos de un cristal, de frecuencia fundamental 5 MHz, en una disolución acuosa con $\eta' \approx 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ y $\rho_{liq} \approx 1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Como norma general para materiales viscoelásticos la longitud de penetración se puede expresar como,

$$\delta = (k'')^{-1} = -\left(\text{Im} \sqrt{\frac{\rho_l \omega}{i(\eta' - i\eta'')}} \right)^{-1} \quad (2.23)$$

Tabla II.3 Cuadro resumen de la longitud de penetración para los diversos armónicos de un cristal de cuarzo.

f/MHz	5	15	25	35	45	55
δ/nm	238	138	107	90	79	72

2.3.1.1.1.c.2 Carga puramente inercial

Como punto de partida para el análisis de las propiedades mecánicas es preciso volver a la proporcionalidad directa entre la variación de frecuencia y la masa adsorbida definida por la ecuación de Sauerbrey,⁹ este comportamiento es el típico en películas viscoelásticas delgadas. Cuando sobre el cristal de cuarzo se deposita una película muy fina, la tensión inducida sobre la superficie del cristal, σ_s , se produce exclusivamente por motivos inerciales y viene definida como $\sigma_s = -\omega u_0 m_f$, donde u_0 define la amplitud de la oscilación y m_f es la masa de la película depositada. Introduciendo esta tensión en ec.(2.17) se recupera la ecuación de Sauerbrey (ec.(2.1)),

$$\frac{\Delta f}{f_f} = \frac{i}{\pi Z_q} \frac{-\omega^2 u_0 m_f}{i\omega u_0} = -\frac{2f}{Z_q} m_f \quad (2.24)$$

2.3.1.1.1.c.3 Películas Viscoelásticas en aire

Obviando la condición de película fina y en su lugar considerando una película viscoelástica de espesor arbitrario se encuentra que la tensión viene definida como sigue,

$$\sigma_s = -G_f \frac{\partial u}{\partial z} = -G_f (-ik)(u^{-,0} - u^{+,0}) = i\omega Z_f (u^{-,0} - u^{+,0}) \quad (2.25)$$

donde $u^{-,0}$ y $u^{+,0}$ son las amplitudes de las ondas en avance y retroceso, que se propagan entre el cristal y el ambiente, y Z_f es la componente de la impedancia debida a la película. Dado que la reflectividad de la onda de cizalla en la interfase película-aire puede considerarse como $r=1$, se puede definir la amplitud $u^{+,0}$ por

$$u^{+,0} = u^{-,0} e^{-2ik_f h_{ac}} \quad (2.26)$$

donde k_f es el número de ondas y h_{ac} es el espesor de la película que se obtendría en los experimentos de QCM. El cambio de frecuencia inducido por la película es,

$$\frac{\Delta f^*}{f_f} = \frac{i}{\pi Z_q} \frac{i\omega Z_f (u^{-,0} - u^{+,0})}{i\omega (u^{-,0} + u^{+,0})} = \frac{i}{\pi Z_q} Z_f \frac{1 - e^{-2ik_f h_{ac}}}{1 + e^{-2ik_f h_{ac}}} = -\frac{i}{\pi Z_q} Z_f \tan(k_f h_{ac}) \quad (2.27)$$

El primer polo de la tangente ($k_f h_{ac} = \pi/2$) define la resonancia de la película.^{17, 30, 31} La condición de resonancia de la película implica $h_{ac} = \lambda/4$, donde λ es la longitud de onda del sonido. Es posible transformar la ec.(2.27) de forma que la dependencia de las propiedades acústicas de la película dependan solo de dos parámetros: la impedancia acústica, Z , y la masa por unidad de área, m_f ,

$$\frac{\Delta f^*}{f_f} = -\frac{Z_f}{\pi Z_q} \tan\left(\frac{\omega}{Z_f} m_f\right) \quad (2.28)$$

2.3.1.1.1.c.4 Deducción de las constantes viscoelásticas

En principio, es posible extraer las constantes viscoelásticas por ajuste de los datos experimentales a la ec.(2.27). Si $k_f h_{ac} \ll 1$, la tangente de la ec.(2.27), puede desarrollarse como una serie de Taylor truncada en $(\tan(x) = x + x^3/3)$, obteniéndose la siguiente expresión

$$\frac{\Delta f^*}{f_f} = -\frac{1}{\pi Z_q} Z_f \tan(k_f h_{ac}) = -\frac{1}{\pi Z_q} \omega m \left(1 + \frac{1}{3} \frac{Z_q^2}{Z_f^2} \left(\frac{m_f}{m_q} v \pi \right)^2 \right) \quad (2.29)$$

donde se ha empleado la relación $\omega = 2\pi v f_0 = \pi v Z_q / m_q$. En el caso de que la película adsorbida tenga una masa pequeña la ec.(2.29) se transforma en la ecuación de Sauerbrey, sin embargo, para el caso de películas con espesores mayores aparece una corrección proporcional a v^2 . Una gran complacencia elástica, J_f' , corresponde a un decrecimiento de la frecuencia, mientras que una gran complacencia viscosa, J_f'' , corresponde a un incremento de la anchura de banda, en principio las dos se pueden extraer de la dependencia del cambio de frecuencia con el número de sobretono.

2.3.1.1.f Películas Viscoelásticas en Líquido

Para el estudio de películas viscoelásticas en contacto con un líquido (disolución) es necesario tomar, de nuevo, como punto de partida la aproximación de carga pequeña, siendo aplicable la ec.(2.25). Sin embargo, en este caso el coeficiente de reflexión de la interfase exterior no es la unidad (como consecuencia de la existencia de una interfase doble, película-cristal y película-disolución), sino que viene dado por $(Z_f - Z_{liq})/(Z_f + Z_{liq})$, siendo la amplitud

$$u^{+,0} = u^{-,0} \frac{Z_f - Z_{liq}}{Z_f + Z_{liq}} e^{-2ik_f h_{ac}} \quad (2.30)$$

Combinando la ec.(2.30) y la ec.(2.25) se llega a

$$\frac{\Delta f^*}{f_f} = \frac{1}{\pi Z_q} Z_f \frac{1 - \frac{Z_f - Z_{liq}}{Z_f + Z_{liq}} e^{-2ik_f h_{ac}}}{1 + \frac{Z_f - Z_{liq}}{Z_f + Z_{liq}} e^{-2ik_f h_{ac}}} = -\frac{i}{\pi Z_q} Z_f \frac{iZ_f \tan(k_f h) + Z_{liq}}{Z_f + iZ_{liq} \tan(k_f h)} \quad (2.31)$$

que puede expresarse como

$$\frac{\Delta f^*}{f_f} = -\frac{Z_f}{\pi Z_q} \frac{Z_f \tan(k_f h_{ac}) - iZ_{liq}}{Z_f + iZ_{liq} \tan(k_f h)} \quad (2.32)$$

El polo de la tangente, de nuevo, conduce a la resonancia de la película.²⁰ Utilizando un formalismo basado en disipación¹⁴ es posible llegar a una ecuación similar, denominada *modelo de Voigt*. Si se expande la ec.(2.32) en términos del espesor, truncando en primer orden, se obtiene

$$\frac{\Delta f^*}{f_f} \approx \frac{Z_f}{\pi Z_q} \left[Z_{liq} + iZ_f h_{ac} k_f \left(1 - \frac{Z_{liq}^2}{Z_f^2} \right) \right] \quad (2.33)$$

Generalmente los cambios de frecuencia se refieren a un estado de referencia que corresponde al líquido en contacto con el cristal en ausencia de película. En estas condiciones la impedancia de carga sobre el cristal es Z_{liq} , obteniéndose para el caso particular aquí discutido,

$$\frac{\Delta f^*}{f_f} \approx \frac{i}{\pi Z_q} (Z_{total} - Z_{liq}) = \frac{-\omega m_f}{\pi Z_q} \left(\frac{Z_f^2 - Z_{liq}^2}{Z_f^2} \right) \quad (2.34)$$

donde Z_{total} incluye todas las componentes que afectan a la impedancia de carga. La ec.(2.34) es equivalente a la ecuación de Sauerbrey con la incorporación de una corrección

debida a las propiedades viscoelásticas de la película. Transformando la ec.(2.34) se llega a la siguiente ecuación que es básica en el análisis de las propiedades viscoelásticas de la película,

$$m_f^* = m_f \left[1 + \hat{J}_f \frac{\rho_q (2\pi f)^2 h_{ac}^2}{3} \right] \quad (2.35)$$

donde m_f^* es la masa real que se deposita sobre la película, m_f es la masa obtenida si se aplica la ecuación de Sauerbrey y \hat{J}_f es la complacencia compleja de cizalla ($\hat{J}_f = J_f' + iJ_f''$). La ec.(2.35) es la base del análisis de películas viscoelásticas mediante este método, dado que existen tres parámetros desconocidos m^* , J_f' y J_f'' , es preciso realizar la medida de, al menos, tres armónicos para obtener información suficiente. La ec.(2.35) viene expresada en términos de la complacencia de cizalla, sin embargo en esta Tesis los resultados se expresarán en términos del módulo cizalla definido por $\hat{G}_f \equiv 1/\hat{J}_f = G_f' + iG_f''$, donde la componente real es el modulo elástico de cizalla y la parte imaginaria corresponde al modulo viscoso de cizalla, relacionados con las complacencias mediante,

$$G_f' = \text{Re} \left(\frac{1}{\hat{J}_f} \right) = \frac{J_f'}{J_f'^2 + J_f''^2} \quad (2.36)$$

$$G_f'' = \text{Im} \left(\frac{1}{\hat{J}_f} \right) = \frac{J_f''}{J_f'^2 + J_f''^2} \quad (2.37)$$

2.3.1.1.2 Formalismo de disipación

La información obtenida de las medidas combinadas de f y D es más o menos crítica dependiendo del sistema que se esté estudiando. En el caso de que la películas sean muy rígidas (bajo valor de D), se puede asumir que la ecuación de Sauerbrey es, en principio, adecuada para describir el comportamiento del material. Sin embargo, cuando estos datos se tratan con el modelo teórico apropiado se hacen evidentes las limitaciones del modelo de Sauerbrey, lo que es equivalente a decir que no se cumple la proporcionalidad entre la frecuencia y la masa. Adicionalmente, la información de cambios en el factor de disipación es indispensable para cuantificar y separar las componentes viscoelásticas (elasticidad y viscosidad de cizalla) de la películas.

El modelo habitualmente usado para representar las películas viscoelásticas y que ha demostrado su validez tanto en líquido como en gas, es el de Voigt, caracterizado por su módulo de cizalla complejo:

$$G_f = G_f' + iG_f'' = \mu_f + i2\pi f\eta_f = \mu_f(1 + 2\pi f\tau) \quad (2.38)$$

donde μ_f es el modulo elástico de cizalla (modulo de almacenamiento), η_f es el módulo viscoso de cizalla (modulo de pérdidas) y $\tau(= \eta_f/\mu_f)$ es el tiempo característico de relajación. Una representación más complicada de la película requeriría el conocimiento del espesor, h y la densidad, ρ_f . La película se sitúa entre el electrodo y el medio, que puede ser gaseoso o un líquido, y se considera semi-infinito y de naturaleza Newtoniana, en este caso los cambios en la frecuencia de resonancia y en el factor de disipación pueden definirse como sigue,

$$\Delta f = \frac{\text{Im}(\beta)}{2\pi h_q \rho_q} \quad (2.39)$$

$$\Delta D = -\frac{\text{Re}(\beta)}{\pi f h_q \rho_q} \quad (2.40)$$

donde,

$$\beta = \xi_1 \frac{2\pi f \eta_f - i\mu_f}{2\pi f} \frac{1 - \alpha e^{2\xi_1 h_{ac}}}{1 + \alpha e^{2\xi_1 h_{ac}}} \quad \alpha = \frac{\xi_1 \frac{2\pi f \eta_f - i\mu_f}{2\pi f} + 1}{\xi_2 \frac{2\pi f \eta_{liq}}{2\pi f} - 1} \quad (2.41)$$

$$\xi_1 = \sqrt{-\frac{(2\pi f)^2 \rho_f}{i\mu_f + 2\pi f \eta_f}} \quad \xi_2 = \sqrt{i \frac{2\pi f \rho_{liq}}{\eta_{liq}}} \quad (2.42)$$

siendo h_{ac} el espesor de la película; ρ y η son la densidad y viscosidad, respectivamente. Los subíndices f y liq hacen referencia a la película y al líquido, respectivamente (en medio acuoso $\rho_{liq} \sim 1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ y $\eta_{liq} \sim 1 \text{ N}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-2}$), por último μ_f es el módulo elástico de la película.

2.3.1.2 Equipos empleados

Los equipos utilizados, en esta Tesis, para los experimentos de microbalanza de cristal de cuarzo han sido dos distintos.

- Microbalanza de Cristal de Cuarzo Disipativa (D-QCM) modelo Z-500 de KSV (Finlandia) que permite realizar medidas del proceso de adsorción y crecimiento de películas en disolución. Utiliza cristales con corte AT (diámetro 14 mm) y permite hacer medidas de la frecuencia fundamental, alrededor de 5 MHz, y de sus correspondientes armónicos impares hasta el 11.
- Analizador de Impedancias-Ganancia de Fases modelo HP 4194 A de Hewlett-Packard (USA) que permite realizar medidas de los correspondientes espectros de impedancias entre 10 Hz y 100 MHz. Se ha utilizado para medir películas en seco depositadas sobre un cristal con corte AT (diámetro 25 mm).

2.3.1.3 Análisis de los datos

El análisis de los datos experimentales obtenidos con la técnica D-QCM se realizó empleando el paquete comercial QCM-Z *Browse*. Este software realiza una minimización de las diferencias existentes entre la impedancia experimental y la calculada, mediante el algoritmo de Levenberg-Marquard.

2.3.2 Elipsometría^{††}

La elipsometría es una técnica utilizada desde finales del siglo XIX,³² para el estudio de superficies y películas finas, aunque el nombre de elipsometría fue dado por Alexander Rothen en 1945.³³

Antes de introducir conceptos propios de la técnica es necesario realizar una pequeña revisión de algunas ideas sobre la radiación electromagnética y su interacción con la materia.

2.3.2.1 Conceptos físicos previos

2.3.2.1.1 Descripción de una onda electromagnética

Una onda electromagnética es una onda transversal constituida por un campo eléctrico y uno magnético, mutuamente perpendiculares y a su vez perpendiculares a la dirección de propagación de la onda, pudiéndose expresar tanto por el vector de campo eléctrico como por el de campo magnético, por simplicidad aquí se empleará el formalismo en términos del campo eléctrico,

$$A(x, t) = A_0 \sin \left(-\frac{2\pi}{\lambda} (x - c \cdot t) + \xi \right) \quad (2.43)$$

donde A hace referencia al campo eléctrico, A_0 es la amplitud, x es la coordenada de propagación de la onda, t el tiempo, c es la velocidad de la luz, λ es la longitud de onda, y ξ es una fase arbitraria. La propagación espacial de una onda estacionaria, se puede representar por la posición del campo eléctrico de la manera que muestra la Figura 2.8.

Las ondas transportan una energía proporcional al cuadrado del campo A ,³⁴

$$I = \frac{c \cdot A^2}{8\pi} \quad (2.44)$$

^{††} Los experimentos de elipsometría fueron realizados en la UIRC del CAI de Espectroscopia de la Universidad Complutense de Madrid.

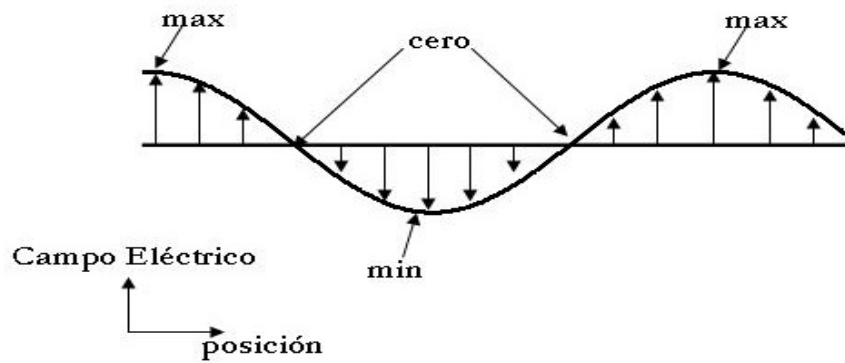


Figura 2.8 Representación esquemática de una onda electromagnética estacionaria

2.3.2.1.2 Interacción de la luz con la materia

2.3.2.1.2.a Índice de refracción complejo

Cuando la luz atraviesa una interfase, pueden aparecer diferentes fenómenos dependiendo de la naturaleza de los materiales a ambos lados de la interfase, y en concreto de los índices de refracción de los mismos. Para definir el índice de refracción complejo es necesario tomar como ejemplo un material que absorbe parte de la radiación incidente (ver Figura 2.9).

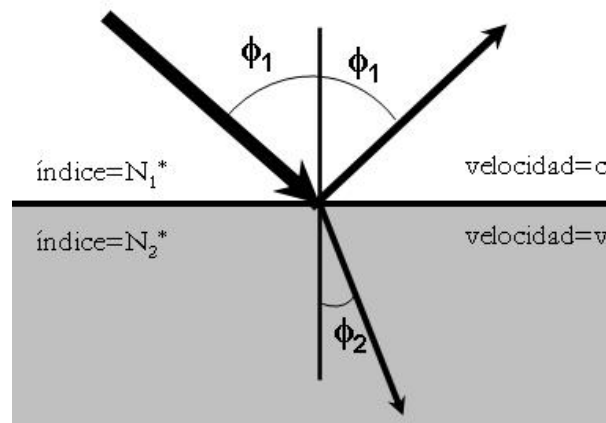


Figura 2.9 Interacción entre la luz y un material de índice de refracción complejo N_2^*

El índice de refracción complejo N^* se define por,

$$N^* = n - ik \quad (2.45)$$

donde n es la parte real del índice de refracción y k es el coeficiente de extinción, ambos dependen de la longitud de onda. En materiales como el vidrio, la contribución debida a la absorción es nula en el intervalo de frecuencias del visible, lo que implica que $k=0$, por tanto el índice de refracción, en el visible, es real e igual a n .

La parte real del índice de refracción viene dada por el cociente entre la velocidad de la luz en el vacío, $c=3 \cdot 10^{10} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, y la velocidad en el medio material, v ,

$$n = \frac{c}{v} \quad (2.46)$$

Antes de introducir el coeficiente de extinción k , es conveniente definir el coeficiente de absorción, α . Cuando la radiación atraviesa un determinado material que la absorbe, la disminución de intensidad, I , por unidad de longitud z es proporcional al valor de intensidad en cada punto, siendo la constante de proporcionalidad el coeficiente de absorción,

$$\frac{dI(z)}{dz} = -\alpha \cdot I(z) \quad (2.47)$$

Por integración de la ec.(2.47) se obtiene,

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z} \quad (2.48)$$

donde I_0 es el valor de la intensidad incidente en la superficie del medio absorbente. El coeficiente de extinción viene definido por,

$$k = \frac{\lambda}{4\pi} \alpha = \frac{n\lambda_m}{4\pi} \alpha \quad (2.49)$$

donde λ y λ_m hacen referencia a la longitud de onda de la luz en el vacío y en el medio, respectivamente.

2.3.2.1.2.b Leyes de reflexión y refracción

Cuando la luz alcanza la superficie de un material parte de la radiación puede ser reflejada y otra parte adsorbida por el material, como se representa en la Figura 2.9. Según las leyes de la reflexión, el ángulo incidente y reflejado, ϕ_1 , deben ser iguales. Sin embargo, la fracción de radiación que es adsorbida no continua en la misma dirección, siendo refractada con un ángulo ϕ_2 , de acuerdo con la ley de Snell,

$$N_1^* \sin \phi_1 = N_2^* \sin \phi_2 \quad (2.50)$$

En el caso límite de materiales dieléctricos donde $k=0$, la ley de Snell viene dada por,

$$n_1 \sin \phi_1 = n_2 \sin \phi_2 \quad (2.51)$$

2.3.2.1.2.c Dispersión

Como se ha indicado, la parte real, n , e imaginaria, k , del índice de refracción no son simples constantes para un medio dado, sino que depende de la longitud de onda, λ .

Para describir las dependencias de n y k con la longitud de onda se utilizan ecuaciones de dispersión como las siguientes,

$$n(\lambda) = n_1 + \frac{n_2}{\lambda^2} + \frac{n_3}{\lambda^4} \quad k(\lambda) = k_1 + \frac{k_2}{\lambda^2} + \frac{k_3}{\lambda^4} \quad (2.52)$$

donde n_i ($i = 1, 2, 3$) y k_i ($i = 1, 2, 3$) son los coeficientes de Cauchy del índice de refracción y del coeficiente de extinción, respectivamente.

2.3.2.1.3 Luz polarizada

La mayor parte de las fuentes de luz tienen componentes de campo eléctrico en todas las posibles direcciones del espacio, es decir, emiten luz no polarizada. En el caso de que el campo eléctrico este orientado en una sola dirección se habla de luz polarizada, o más concretamente luz linealmente polarizada.

Luz linealmente polarizada. La combinación de dos haces de luz con la misma frecuencia moviéndose en el mismo plano, uno polarizado en el plano vertical y otro perpendicular al plano vertical, teniendo ambas igual amplitud y la misma fase, generaría una nueva onda linealmente polarizada en una dirección desplazada 45° con respecto a las ondas originales.

Luz elípticamente polarizada. En el caso en el que se tienen dos ondas que viajan en la misma dirección y con igual longitud de onda pero desfasadas una cierta cantidad, al combinarse generarían una onda que no se movería en el plano sino alrededor del plano. Si el desfase fuera de 90° se estaría ante una onda circularmente polarizada pero si el desfase es distinto a 90° se tendría una onda elípticamente polarizada.

Existen múltiples maneras de generar luz elípticamente polarizada, la más importante en el caso de la elipsometría es la que se produce por la interacción entre luz linealmente polarizada y una superficie. En efecto, la superficie induce cambios de fase diferentes en cada una de las componentes de la onda, dando lugar a luz elípticamente polarizada; el grado de elipticidad dependerá del espesor y propiedades ópticas del material objeto de estudio. Otro procedimiento para generar elipticidad es la utilización de una placa de cuarto de onda ($\lambda/4$). Se volverá a este punto durante el desarrollo de este Capítulo.

2.3.2.1.4 Reflexión

2.3.2.1.4.a Sistema de coordenadas para la reflexión

La elipsometría implica la reflexión de la luz por una superficie, siendo el plano de incidencia aquel que contiene al haz de luz antes y después de la reflexión, y es normal a la superficie (ver Figura 2.10).

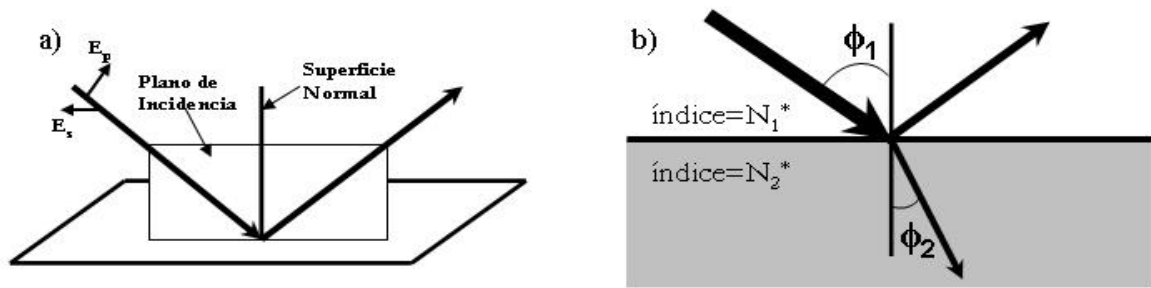


Figura 2.10 a) Reflexión de la luz en una superficie. b) Reflexión y transmisión en una interfase

La radiación empleada en elipsometría es plano polarizada, pudiéndose distinguir dos tipos de polarizaciones, polarización p cuando están polarizadas en el plano de incidencia y s cuando la polarización es perpendicular al plano de incidencia.

2.3.2.1.4.b Coeficientes de reflexión de Fresnel y ángulo Brewster

Para la reflexión de radiación en una interfase que separa dos medios, como muestra la Figura 2.10.b, donde parte de la luz es reflejada y parte transmitida, se define el coeficiente de reflexión de Fresnel, r , como el cociente entre las amplitudes de las ondas reflejadas e incidentes en la interfase. Para los dos estados de polarización, p o s, de la luz incidente se definen los coeficientes de Fresnel como

$$r_{12}^p = \frac{N_2^* \cos \phi_1 - N_1^* \cos \phi_2}{N_2^* \cos \phi_1 + N_1^* \cos \phi_2} \quad r_{12}^s = \frac{N_2^* \cos \phi_1 - N_1^* \cos \phi_2}{N_2^* \cos \phi_1 + N_1^* \cos \phi_2} \quad (2.53)$$

donde los superíndices representan el estado de polarización de las ondas (p o s), y los subíndices 1 y 2 hacen referencia a los medios que separan la interfase. La reflectancia, \mathfrak{R} , se define como la razón entre las intensidades incidente y reflejada

$$\mathfrak{R}^p = |r^p|^2 \quad \mathfrak{R}^s = |r^s|^2 \quad (2.54)$$

Para una interfase entre dos medios dieléctricos, donde uno de ellos es aire ($n=1$) y suponiendo incidencia normal a la superficie, tras una serie de transformaciones es posible llegar a,

$$\tan \phi_1 = \frac{n_2}{n_1} \quad (2.55)$$

Cuando se cumple la ec.(2.55) no se refleja la luz con polarización paralela al plano de incidencia y el ángulo particular donde se cumple esta condición se denomina ángulo de polarización o ángulo Brewster.

2.3.2.1.4.c Coeficientes de Reflexión total por interfases múltiples

Cuando en el material estudiado existen múltiples interfases (ver Figura 2.11) la reflexión total es la suma de la reflexión en la superficie exterior, con todas las componentes de la reflexión en cada una de las interfases intermedias donde se transmite la luz.

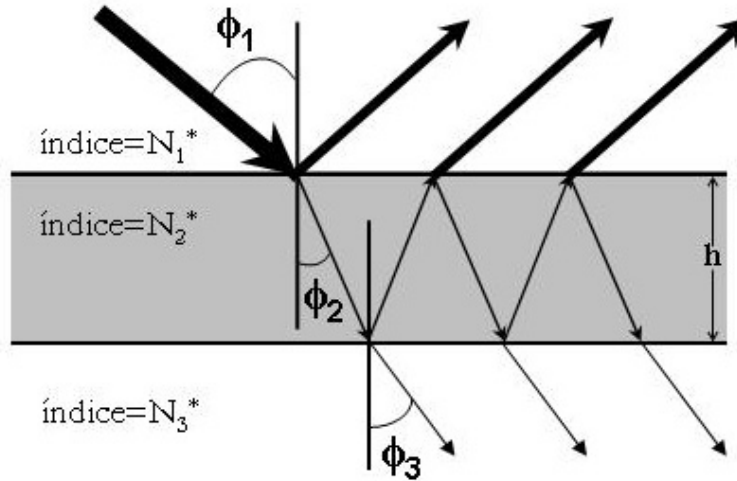


Figura 2.11 Reflexión y transmisión con múltiples interfases

Azzam³⁵ y Heavens³⁶ dedujeron la relación existente entre la amplitud de la onda resultante con respecto a la de la onda incidente, lo que se conoce como coeficientes de reflexión total.

$$R^p = \frac{r_{12}^p + r_{23}^p e^{-2\beta j}}{1 + r_{12}^p r_{23}^p e^{-2\beta j}} \quad R^s = \frac{r_{12}^s + r_{23}^s e^{-2\beta j}}{1 + r_{12}^s r_{23}^s e^{-2\beta j}} \quad (2.56)$$

donde el subíndice ij ($i = 1, 2, 3$ y $j = i+1$) hace referencia al coeficiente de reflexión entre los medios i y j . β es el espesor de fase, de la película dado por,

$$\beta = 2\pi \left(\frac{h_{op}}{\lambda} \right) N_2^* \cos \phi_2 \quad (2.57)$$

donde h_{op} es el espesor de la película. En el límite $h_{op} \rightarrow 0$ el coeficiente de reflexión total es igual al coeficiente de Fresnel, en el caso de la Figura 2.11, entre el medio 1 y 3.

Por analogía con el caso de una interfase única, se puede definir la reflectancia de múltiples interfases según la expresión siguiente,

$$\mathfrak{R}^p = |R^p|^2 \quad \mathfrak{R}^s = |R^s|^2 \quad (2.58)$$

2.3.2.2. Conceptos básicos de elipsometría

2.3.2.2.1 Ángulos elipsométricos, Δ y Ψ

En la radiación, tanto incidente como reflejada, existe una diferencia de fase entre las componentes paralela y perpendicular, dicha diferencia de fase se denota por δ , utilizando el subíndice 1 para el haz incidente y 2 para el haz reflejado. La diferencia en la fase, entre el haz incidente y el reflejado, permite definir el primer ángulo elipsométrico delta, Δ , que puede tomar valores entre 0 y 360°.

$$\Delta = \delta_1 - \delta_2 \quad (2.59)$$

Además de la diferencia de fase, también la amplitud de las componentes de la luz puede cambiar tras la reflexión y este cambio se define con el ángulo psi, Ψ , ec.(2.60). Este ángulo elipsométrico puede variar entre 0 y 90°.

$$\tan \Psi = \frac{|R^p|}{|R^s|} \quad (2.60)$$

Estos dos ángulos son los que se obtienen en las medidas experimentales de elipsometría y serán utilizados en el desarrollo de la Tesis.

2.3.2.2.2 Ecuaciones fundamentales de la elipsometría

La ecuación fundamental de la elipsometría viene dada por la razón compleja de los coeficientes de reflexión totales, ρ , según la expresión que se muestra a continuación,

$$\rho = \frac{R^p}{R^s} = e^{Aj} \tan \Psi \quad (2.61)$$

Esta ecuación relaciona los ángulos elipsométricos Δ y Ψ con los coeficientes de reflexión total.

2.3.2.3. Instrumentación

Todos los experimentos fueron realizados empleando el elipsómetro modelo EP³ de la empresa Nanofilm (Alemania). La fuente de radiación del elipsómetro es un láser de Nd-YAG con una longitud de onda de 532 nm (verde) y potencia máxima 50 mW (en los experimentos realizados en la interfase líquido/sólido se empleo una potencia del ~ 2 %, mientras que esta potencia se incremento al ~ 16 % para los experimentos en la interfase líquido/aire). En este equipo las medidas elipsométricas se pueden realizar en función del ángulo de incidencia, pero para la mayoría de experimentos realizados durante la construcción *in situ* de las multicapas, las medidas han sido realizadas a un ángulo fijo de

60°, impuesto por el diseño de la célula de medida.^{***} El elipsómetro empleado también puede utilizarse como Microscopio de Ángulo Brewster (BAM). En la Figura 2.12 se muestra un esquema del elipsómetro empleado en los experimentos.

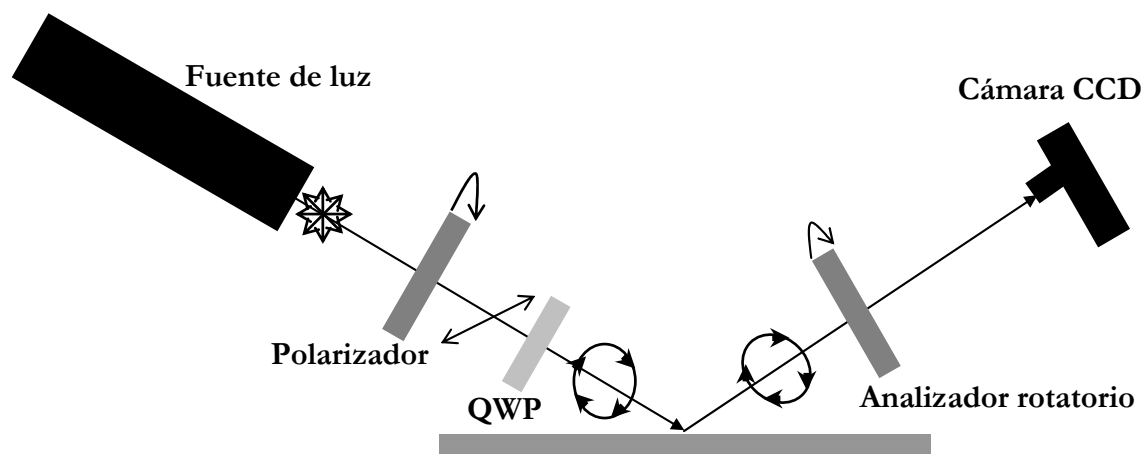


Figura 2.12. Esquema de un elipsómetro.

2.3.2.3.1 Elementos ópticos

2.3.2.3.1.a Fuentes de Luz

En la actualidad se suelen emplear fuentes de luz monocromática, generalmente láseres. En los casos en los que se requiere más de una longitud de onda se emplean fuentes policromáticas con filtros (elipsometría espectral).

2.3.2.3.1.b Polarizadores y Analizadores

Los polarizadores son elementos ópticos que tienen un eje preferente de polarización, cuando un haz de luz incide sobre un polarizador y su eje de polarización se encuentra alineado con el del polarizador, toda la radiación es transmitida. Sin embargo, cuando no existe alineamiento solo son transmitidas las componentes que se alinean con el eje del polarizador y bloqueadas las perpendiculares. Cuando el eje de polarización de la onda es perpendicular al eje del polarizador no existe transmisión y aparecen condiciones de anulación. En definitiva, un polarizador es un elemento óptico que discrimina la radiación en función de su estado de polarización. Las diferentes interacciones entre los polarizadores y el haz incidente se muestran en la Figura 2.13.

Los polarizadores se pueden usar para convertir luz no polarizada en luz polarizada, y en estos casos se llama polarizador, sin embargo, también se puede emplear para determinar el estado de polarización de un haz y en este caso se denomina analizador.

^{***} En el caso de que las condiciones de medida sean diferentes a las estándares utilizadas en la mayoría de los experimentos de la presente Tesis éstas serán detalladas en el capítulo en cuestión.

Tanto el polarizador como el analizador se emplean en elipsometría, definiéndose sus ángulos como P y A, respectivamente.

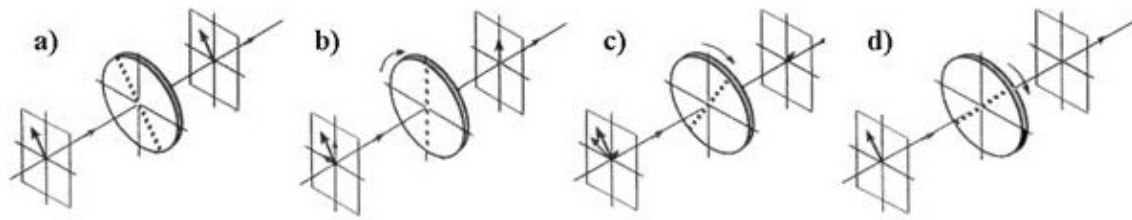


Figura 2.13 Distintas interacciones entre polarizadores y haz incidente.

2.3.2.3.1.c Placa de Cuarto de Onda (QWP)

Este elemento óptico recibe varios nombres como pueden ser retardador o compensador, es un elemento óptico anisotrópico, lo que implica que en función de su orientación las componentes p y s de la onda incidente salen a distinta velocidad. Este elemento presenta dos ejes uno rápido y otro lento, mutuamente perpendiculares y a su vez con respecto a la dirección de propagación de la onda. Las componentes de la onda alineadas con el eje rápido pasan más rápido que las que están alineadas con el eje lento. Generalmente antes de llegar al compensador las componentes de la onda están en fase, sin embargo, al salir emergen fuera de fase (elípticamente polarizadas).

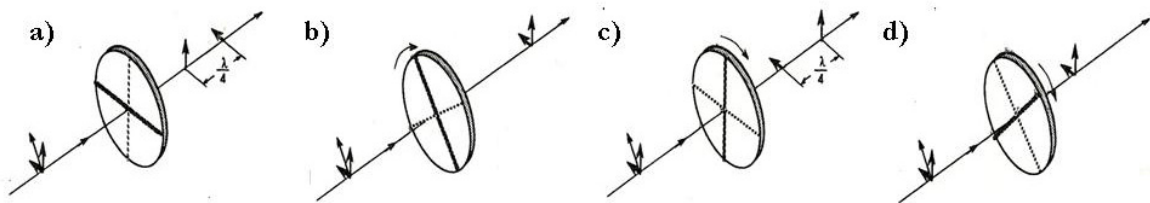


Figura 2.14 Placa de cuarto de onda. El eje rápido está indicado por la línea oscura gruesa, siendo la línea delgada el eje lento. Las componentes alineadas con los ejes rápido salen antes de la placa de cuarto de onda que las alineadas con los ejes lentos

2.3.2.3.1.d La reflexión

El fenómeno de la reflexión en elipsometría puede producir un cambio de fase de la onda incidente entre 0 y 360°, además de atenuar las componentes.

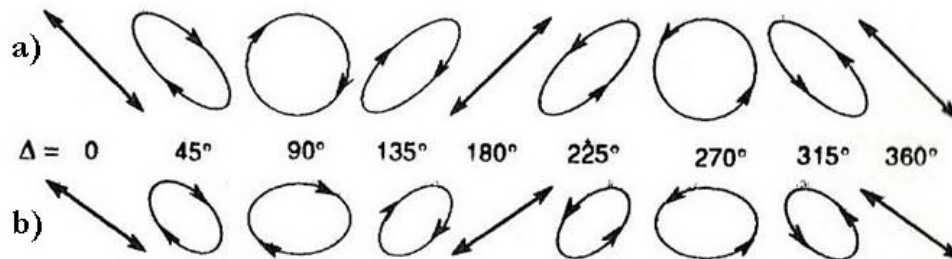


Figura 2.15 Cambios de fase de la onda resultante de la reflexión cuando la onda incidente tiene sus componentes en fase a) sin atenuación, b) la componente p esta más atenuada que la s

2.3.2.3.1.e El detector

Como detector pueden utilizarse fotomultiplicadores, aunque en nuestro caso se ha utilizado una cámara CCD.

2.3.2.3.2 Funcionamiento de la técnica

En el caso del equipo utilizado en esta Tesis, que es del tipo de anulación, la luz monocromática y linealmente polarizada procedente del láser se hace pasar a través del polarizador y de la placa $\lambda/4$ (esta puede estar colocada antes o después de la reflexión en la superficie), la elipticidad provocada por la placa $\lambda/4$ compensa la producida por reflexión en la superficie, de tal forma que la luz que llega al analizador sea linealmente polarizada. En un experimento típico de elipsometría la placa de cuarto de onda se fija en 45° (ó -45°) rotándose polarizador y analizador hasta encontrar la condición de anulado, es decir, la intensidad de luz mínima en el detector.

Todos los ángulos se miden en sentido horario, desde el plano de incidencia en la dirección de propagación del haz. Los valores de los ángulos elipsométrico, Δ y Ψ , se obtienen a partir de los valores de los ángulos P y A que anulan (minimizan la intensidad en el detector) para los ángulos de la placa $\lambda/4$, 45° (zonas 2 y 4) y -45° (zonas 1 y 3), eliminando de esta forma redundancias (ángulos de 180° unos con respecto a otro). En concreto para las zonas 2 y 4, utilizadas fundamentalmente en esta Tesis los valores de ángulos posibles son:

$$\text{Zona 2: } -45^\circ < P_2 < 135^\circ \quad 0^\circ < A_2 < 90^\circ \quad \text{QWP} = 45^\circ \quad (2.62)$$

$$\text{Zona 4: } -135^\circ < P_4 < 45^\circ \quad -90^\circ < A_4 < 0^\circ \quad \text{QWP} = 45^\circ \quad (2.63)$$

Y los ángulos elipsométricos, Δ y Ψ , se obtiene a partir de P_i y A_i en dichas zonas con las siguientes relaciones

$$\Delta_2 = 270^\circ - P_2 \quad \Delta_4 = 90^\circ - 2P_4 \quad (2.64)$$

$$\Psi_2 = A_2 \quad \Psi_4 = A_4 \quad (2.65)$$

Si la compensación es exacta, es posible utilizar ambas zonas para el cálculo de Δ y Ψ , reduciendo de esta forma los errores. En la práctica se suele usar el valor promedio de las distintas zonas.

2.3.2.4 Análisis de datos³⁵

En elipsometría el análisis de los datos consiste en ajustar los ángulos elipsométricos Δ y Ψ a un modelo de interfase concreto (una o varias capas) caracterizado por el espesor e índice de refracción de cada capa. Para el análisis de los datos obtenidos en

esta Tesis se empleó una rutina de minimización numérica tipo Simplex,^{37, 38} ajustando la elipticidad a partir de las ecuaciones de Fresnel, siguiendo el formalismo planteado por Drude.³⁹ El programa iterativo resuelve dichas ecuaciones minimizando las diferencias entre los valores de Δ y Ψ experimentales y calculados, y a partir de esta minimización se extraen los mejores valores para el espesor y el índice de refracción

Como se ha comentado anteriormente, para el análisis de los datos elipsométricos es necesario suponer algún tipo de modelo (una capa o múltiples capas). En esta Tesis se ha utilizado un modelo de cuatro capas (ver Figura 2.16) para describir las películas depositadas desde disolución sobre un sustrato sólido. La primera capa corresponde al sustrato de los experimentos elipsométricos que es el Si, con un índice de refracción $n=4.1653-0.049i$,⁴⁰ la segunda capa es la capa de óxido nativa cuyo índice de refracción es $n=1.4653$,⁴⁰ y su espesor se obtiene del análisis de los datos elipsométricos antes de la adsorción. La capa externa (capa cuarta) fue la disolución para la que se supone un índice de refracción constante e igual al de la disolución polimérica. La capa 3 corresponde a la capa de polímero (monocapa o multicapa) que se adsorbe sobre el sustrato.

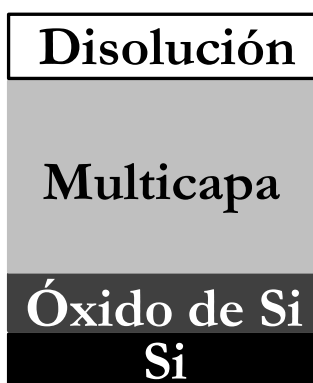


Figura 2.16 Modelo de cuatro capas empleado para el análisis de los datos elipsométricos.

2.3.3 Reflectividad de Rayos X y de Neutrones

Las técnicas de reflectividad de neutrones^{41, 42} y rayos X^{43, 44} son herramientas muy potentes para el estudio del comportamiento de polímeros adsorbidos en superficies.⁴⁵ Ambas técnicas permiten resoluciones espaciales inferiores a 1 nm, con longitudes de penetración de cientos de nanómetros. La reflectividad de neutrones detecta variaciones en la longitud de dispersión de neutrones mientras que la reflectividad de rayos X detecta cambios en la densidad electrónica, determinada por la estructura electrónica de los materiales. La longitud de dispersión de neutrones indica la mínima energía a la que son dispersados los neutrones. Las medidas de reflectividad no son destructivas, pudiéndose realizar medidas repetitivas de la misma muestra; además permiten estudiar las muestras en diversas condiciones ambientales.

2.3.3.1 Conceptos básicos de la reflectividad^{44, 46, 47}

El efecto de la radiación al llegar a una interfase ya ha sido desarrollado durante la presentación de la elipsometría, siendo los fenómenos que ocurren consecuencia del diferente índice de refracción a ambos lados de la interfase. En este apartado, se va a desarrollar una visión de la fenomenología óptica involucrada en los procesos de reflectividad. Generalmente el índice de refracción de una muestra es ligeramente inferior a uno, pudiéndose aproximar por,

$$n = 1 - \delta + i\beta \quad (2.66)$$

La componente imaginaria proviene de la adsorción de radiación por parte del medio, siendo para el caso de rayos X,

$$\delta_x = \frac{r_0 \lambda^2}{2\pi} N_A \sum_i \frac{\rho_i}{M_a^i} (Z_i + f') \quad \beta_x = \frac{r_0 \lambda^2}{2\pi} N_A \sum_i \frac{\rho_i}{M_a^i} f'' \quad (2.67)$$

donde N_A es el número de Avogadro, r_0 es el radio del electrón ($2.83 \cdot 10^{-13}$ cm), λ es la longitud de onda de radiación incidente, ρ_i es la densidad del elemento i con peso atómico M_a^i y número atómico Z_i , y f' and f'' son los factores de dispersión anómala real (dispersión) e imaginario (absorción), respectivamente. Las ecuaciones anteriores se podrían reescribir en términos de la densidad electrónica, ρ_{el} , y el coeficiente másico de absorción, μ_m , como

$$\delta_x = \frac{r_0 \rho_{el} \lambda^2}{2\pi} \quad \beta_x = \frac{\mu_m \lambda}{4\pi} \quad (2.68)$$

En el caso de neutrones el índice de refracción para sustancias no magnéticas viene dado, también, por la ec.(2.66). En general, para neutrones no es necesario tener en cuenta el factor de absorción, de manera que δ_N vendría dado por,

$$\delta_N = \frac{\lambda^2}{2\pi} N_A \sum_i \frac{\rho_i}{M_a^i} b_i \quad (2.69)$$

donde b_i es la densidad de dispersión del componente i cuya densidad es ρ_i y su peso atómico M_a^i . En el caso de los polímeros se puede reescribir δ_N en función de la densidad de dispersión atómica de los monómeros, b_{mon} , y la masa de los mismos M_{mon} ,

$$\delta_N = \frac{N_A \rho \lambda^2}{2\pi} \frac{b_{mon}}{M_{mon}} \quad (2.70)$$

Para polímeros generalmente el valor de la parte imaginaria del índice de refracción se puede despreciar debido a que su valor es varios órdenes de magnitud inferior al de la parte real.

En la interfase se verifica la ec.(2.50) (Ley de Snell), y si está se cumple para el caso en el que la interfase se encuentra en el aire o el vacío (medio 1, $n_1=1$), se verifica,

$$\cos \phi_2 = \frac{1}{n_2} \cos \phi_1 \quad (2.71)$$

En el caso de que $n_2 > 1$, se tiene que $\phi_2 > \phi_1$, existiendo realmente refracción independientemente del ángulo de incidencia; sin embargo si $n_2 < 1$ se obtendría que $\phi_2 < \phi_1$, y solo aparecería refracción en el caso de que el ángulo de incidencia sea mayor que un ángulo crítico ϕ_c . Cuando el ángulo de refracción es 0 se tiene,

$$\cos \phi_c = \cos \phi_1 = n_2 \quad (2.72)$$

De esta forma, cuando $\phi_c < \phi_1$ se produce reflexión total externa y solo la onda evanescente entraría en la muestra. Una buena aproximación de esta condición es,

$$\phi_c = (2\delta_e)^{1/2} \quad (2.73)$$

Como consecuencia de lo anterior, el ángulo crítico depende solo de la longitud de onda y de la densidad electrónica o la longitud de dispersión. Para un medio dado $\phi_c \propto \lambda$.⁴⁸

La extensión en la que la radiación es reflejada por una superficie o interfase depende de las diferencias del vector de onda entre los dos medios. En el vacío se puede definir la componente z del vector de onda por,

$$k_{z,0} = \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right) \sin \phi \quad (2.74)$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación incidente, ϕ es el ángulo de incidencia rasante y el subíndice 0 indica el vacío. En la geometría empleada para las medidas de reflectividad tanto el ángulo de incidencia como el de detección son iguales, por lo que solo la componente de k normal a la superficie es de interés. En un medio con una determinada longitud de dispersión o densidad electrónica, ρ_i^s , se puede expresar la componente z del vector de ondas según la siguiente ecuación,

$$k_{z,i} = (k_{z,0}^2 - 4\pi\rho_i^s)^{1/2} \quad (2.75)$$

Que puede reescribirse como,

$$k_{z,i} = (k_{z,0}^2 - k_{c,i}^2)^{1/2} \quad (2.76)$$

donde $k_{c,i}$ es el valor crítico de $k_{z,i}$ por debajo del cual ocurre la reflexión total. Para una determinada longitud de dispersión o densidad electrónica de una muestra, se puede obtener la reflexión total variando el ángulo de incidencia o la longitud de onda de la radiación manteniendo el otro parámetro fijo.

Para el análisis de la reflectancia o coeficiente de reflexión, y de la reflectividad en técnicas tanto de rayos X como de neutrones se utiliza el mismo formalismo desarrollado en relación con la técnica de elipsometría, sustituyendo los índices de refracción por el vector de onda, para expresar los diferentes parámetros.

Los perfiles de reflectividad tanto de rayos X como de neutrones suelen presentar una serie de máximos y mínimos que caracterizan el espesor de la película. La posición de dos mínimos sucesivos define el espesor de la película como,

$$h = \frac{\pi}{k_{z,i}} \propto \frac{\pi}{\Delta k_{z,0}} \quad (2.77)$$

De las oscilaciones de un perfil de reflectividad se puede extraer el espesor de la muestra, mientras que la amplitud de la misma nos da una idea sobre el contraste entre las fases adyacentes a la interfase. La ausencia de marcadas oscilaciones en los perfiles de reflectividad no necesariamente implica la ausencia de una película con un determinado espesor, sino enmascaramiento de la reflectividad en la interfase que contiene la película como consecuencia de un contraste muy bajo.

Todo el formalismo de reflectividad puede generalizarse para una muestra con un número arbitrario de capas, definiendo la capa $n+1$ como el substrato y la capa 0 el medio que rodea a la muestra, según la expresión siguiente,

$$R_{n-1,n} = \frac{r'_{n-1,n} + r'_{n,n+1} e^{2jh_n k_n}}{1 + r'_{n-1,n} r'_{n,n+1} e^{2jh_n k_n}} \quad (2.78)$$

El empleo recurrente de la expresión anterior permite obtener la reflectancia global de la multicapa.

2.3.3.1.1 Coherencia

La medida de la reflectividad es resultado de la variación en la longitud de dispersión o en la densidad electrónica proyectada en un haz perpendicular a la superficie.

Se puede decir que la escala sobre la cual es proyectada la reflectividad en la superficie o promediada la densidad es la longitud de coherencia, que viene esencialmente determinada por la separación de la muestra a la fuente de neutrones o rayos X. Dado que

las fuentes no suelen ser coherentes, la interferencia solo puede producirse entre un fotón o un neutrón y él mismo.⁴⁹ Partiendo de la variación en la energía, $\Delta\lambda$, y la variación angular, Δk , de la fuente de radiación, la “longitud” y “anchura” de la radiación podrían ser determinadas del principio de incertidumbre y, podría determinarse geométricamente cuando los rayos X o neutrones interfieren con ellos mismos. En definitiva la longitud de coherencia depende de factores que afectan a $\Delta\lambda$ y Δk , incluyendo la longitud de onda de la radiación incidente, el ángulo de incidencia o la divergencia del haz. La divergencia de la radiación incidente viene controlada por los colimadores del haz, siendo por tanto dependiente del instrumento. Además, la resolución no es igual en todas las direcciones; por tanto generalmente una rejilla define una buena resolución del haz en una dirección y mala en las normales a esta, lo que implica que la zona en la que ocurre dispersión coherente es anisotrópica.

2.3.3.1.2 Rugosidad

Cuando se habla de experimentos de reflectividad es importante distinguir entre la rugosidad⁵⁰ y las ondulaciones de la interfase.

Las ondulaciones en la interfase ocurren en escalas más pequeñas que la longitud de coherencia, l_c , siendo el ángulo de incidencia muy diferente del ángulo promedio. Estas ondulaciones provocan una transición muy suave en el perfil de densidades. Sin embargo, el efecto de la rugosidad interfacial o superficial, σ , conduce a una reducción de la reflectividad con respecto a la que correspondería a una interfase plana, afectando mucho al perfil de reflectividad. La rugosidad cambia la intensidad reflejada, siendo una limitación para las medidas de reflectividad, puesto que las interfases muy rugosas casi no reflejan la radiación.

2.3.3.2. Instrumentación^{†††}

La instrumentación empleada para los experimentos de Rayos X y neutrones ha sido diferente como consecuencia de los diferentes requerimientos de ambas técnicas.

2.3.3.2.1 Reflectividad de Rayos X

La reflectividad de Rayos X, también conocida como reflectometría de rayos X en ángulo de incidencia rasante, permite obtener información de espesor, rugosidad y densidad de películas delgadas. Para ello se mide la intensidad reflejada de un haz de rayos X con incidencia rasante. El análisis de los datos permite la obtención de espesores a partir del espaciado de las modulaciones de la curva de reflectividad (ec.(2.77)), para el caso de

^{†††} Los experimentos de reflectividad de Rayos X fueron realizados en el CAI de Rayos X de la Universidad Complutense de Madrid y los experimentos de reflectividad de neutrones fueron realizados en Laboratorio Leon Brillouin en Saclay (Francia) empleando para ello el equipo EROS, bajo la supervisión de Dr. Fabrice Cousin.

ángulos inferiores al crítico, ϕ_c , aparecen modulaciones regulares conocidas como modulaciones de Kiessig que presentan un espaciado periódico relacionado con el espesor total de la película.

Los experimentos han sido realizados usando un difractómetro modelo X'Pert Pro MRD de Panalytical (Holanda) que emplea como fuente la línea K_α del cobre ($\lambda = 1.546 \text{ \AA}$), permitiendo realizar un barrido de reflectividad desde ángulos de incidencia, ϕ , con un valor de 0.25° , correspondiente a un vector de onda $q \sim 0.036 \text{ \AA}^{-1}$, definido según la siguiente ecuación,

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \phi = 2k_{z,0} \quad (2.79)$$

El vector de onda definido por la ec.(2.79) es la forma utilizada habitualmente en los experimentos de reflectividad. El esquema de un equipo de reflectividad de Rayos X se muestra en la Figura 2.17.

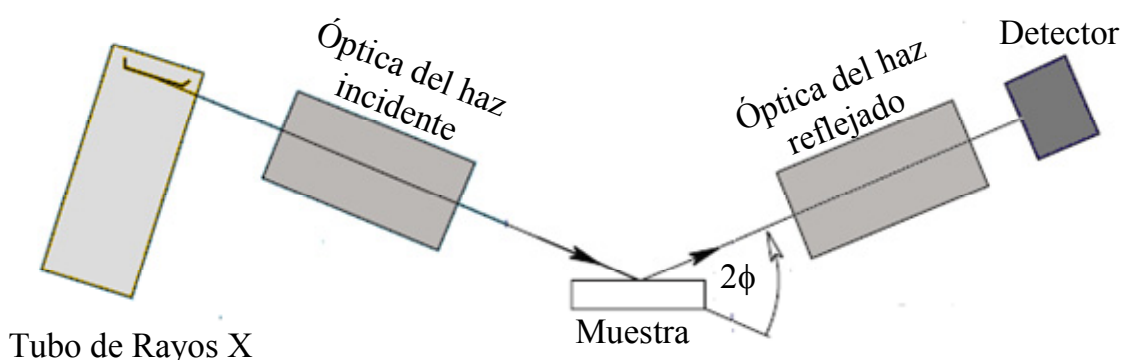


Figura 2.17 Esquema de un reflectómetro de rayos X, adaptado de la referencia 47.

2.3.3.2.2 Reflectividad de Neutrones

Los experimentos fueron realizados en un equipo de tiempo vuelo (TOF) donde la intensidad reflejada a ángulo rasante de un haz de neutrones no polarizado es medida como función de la longitud de onda. La variación de la reflectividad con el vector de onda, q , aporta información relacionada con el perfil de concentraciones perpendicular a la interfase. El equipo utilizado permite el estudio de películas con espesores comprendidos entre 2 y 500 nm. El esquema del equipo utilizado se muestra en la Figura 2.18.

El reflectómetro está compuesto por un *chopper* (distancia al detector 6.25) cuya función es abrir y cerrar el paso al flujo de neutrones que proviene de la fuente. El haz de neutrones se hace muy estrecho por la acción de un colimador. Las muestras se sitúan en posición horizontal sobre una cabeza goniométrica con la finalidad de poder alinearlas en la posición correcta, midiéndose la intensidad reflejada por un contador monocanal de ^3H

que se encuentra a una distancia entre 2 y 4 m de la muestra. En la Tabla II.4 se muestran las especificaciones técnicas del reflectómetro empleado.

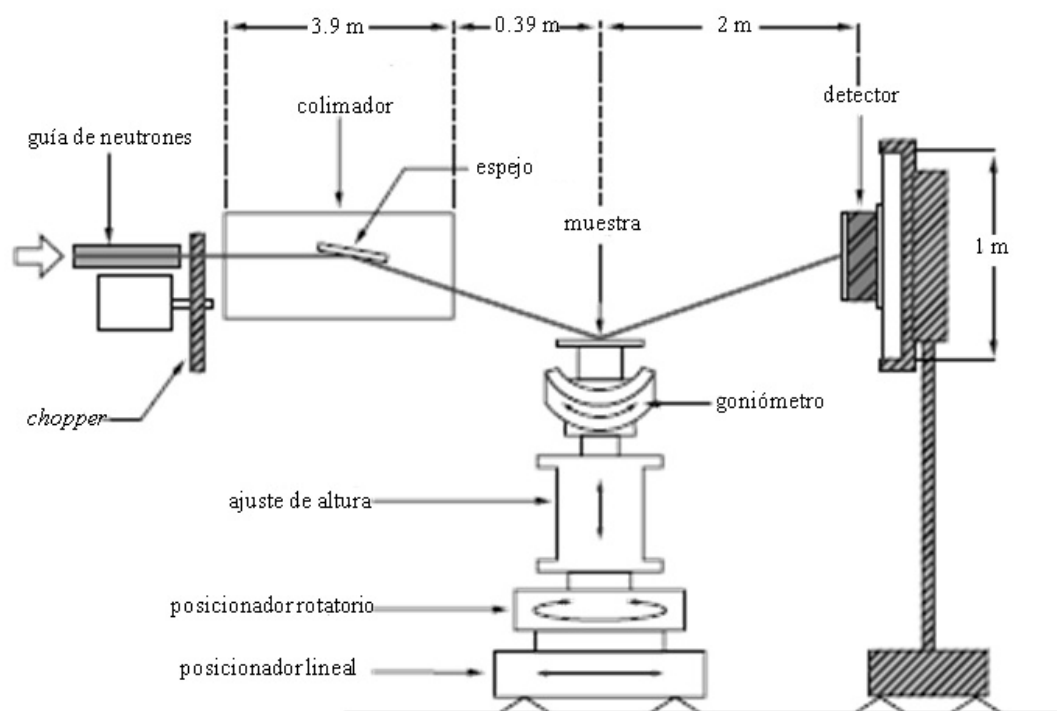


Figura 2.18 Esquema del reflectómetro de neutrones EROS.

Tabla II.4 Tabla resumen de especificaciones técnicas del reflectómetro EROS.

Distancia del <i>chopper</i> al detector	6.25 m
Distancia muestra al detector	2 m
Rango de longitudes de onda	3 a 25 Å
Resolución en longitud de onda	$\Delta\lambda$ fija de 0.1 a 1 Å
Rango angular	0.1 a 6 Å
Resolución angular	0.007° a 0.15°
Posición de la superficie	horizontal
Tamaño horizontal del haz en la muestra	25 mm
Tamaño vertical del haz en la muestra	0.5 a 10 mm
Detección	^3He
Intensidad	1000 cuentas·s ⁻¹ ·Å ⁻¹
Fondo	1 cuentas·h ⁻¹ ·Å ⁻¹
Mínima reflectividad	5·10 ⁻⁶
Tiempos de adquisición típicos	4 a 8 h (materia blanda)

2.3.3.3 Análisis de datos

El análisis de los resultados experimentales de ambas técnicas se realizó utilizando el paquete Parrat 32 diseñado por Christian Braun para el Centro de Dispersión de Neutrones Hahn-Meitner-Institute (BENS-HMI, Berlín (Alemania)). Este software aplica el formalismo desarrollado por Parrat,⁵¹ para el cálculo de un perfil de reflectividad del material de manera que las diferencias entre ese perfil y el perfil experimental sean mínimas. El modelo experimental elegido para el análisis de los datos de reflectividad es análogo al empleado para elipsometría, modificándose según las medidas se realizaron en la interfase aire/sólido o líquido/sólido.

Las ecuaciones básicas del formalismo de análisis se dividen en dos partes, las necesarias para el cálculo del perfil de reflectividades y las necesarias para el cálculo de los perfiles de las longitudes de dispersión de neutrones y los de densidad de electrones.

2.3.3.3.1 Cálculo de los perfiles de reflectividad

En primer lugar se necesita realizar el cálculo de los vectores de onda dentro de las capas.

$$k_{z,n} = \sqrt{k_{z,0}^2 - 4\pi\rho} \quad (2.80)$$

donde $\rho_n = \rho_n + i\text{Im}(\rho_n)$ es la longitud de dispersión de neutrones (los valores del silicio y del óxido de silicio son fijos e iguales a $2.07 \cdot 10^{-6} + 2.37 \cdot 10^{-11} \text{ \AA}^{-2}$ y $3.47 \cdot 10^{-6} + 1.05 \cdot 10^{-11} \text{ \AA}^{-2}$, respectivamente) o la densidad electrónica en el caso de los rayos X. Con lo anterior, la reflectividad de una capa viene dada por,

$$r_{n,n+1} = \frac{k_{z,n} - k_{z,n+1}}{k_{z,n} + k_{z,n+1}} e^{-2\sigma_{n+1}^2 k_{z,n} k_{z,n+1}} \quad (2.81)$$

donde σ es la rugosidad.

Las condiciones de contorno para el cálculo de la reflectividad, R , son las siguientes,

$$R = |R_0|^2 \quad R_{n+1} = 0 \quad R_N = r_{N,N+1} \quad (2.82)$$

de forma que la reflectividad global del sistema es,

$$R_n = \frac{r_{n,n+1} + R_{n+1} e^{2ih_{n+1}k_{z,n+1}}}{1 + r_{n,n+1} + R_{n+1} e^{2ih_{n+1}k_{z,n+1}}} \quad (2.83)$$

donde h es el espesor de las películas.

2.3.3.3.2 Cálculo de los perfiles de densidad

El perfil de densidad, ρ_n , para una capa dada viene definido por,

$$\rho(z) = \sum_{i=1}^N \frac{\rho_i - \rho_{i+1}}{2} \left(1 + \operatorname{erf} \left(\frac{z - z_i}{\sqrt{2}\sigma_i} \right) \right) \quad (2.84)$$

donde N es el número promedio de capas, ρ_i es la densidad de dispersión de la capa i , z_i es la distancia en la película y σ_i es la rugosidad Gaussiana. La función error $\operatorname{erf}(x)$ es aproximada por un polinomio de 5º orden.⁵²

2.3.4 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)^{***}

Esta técnica se fundamenta en el efecto fotoeléctrico, descubierto por Hertz en 1883 y explicado por Einstein en 1905, siendo desarrollada como técnica analítica por Siegnah et al.⁵³ en la década de los 60.

Consiste en excitar una superficie con fotones de rayos X, arrancando electrones de los átomos de la muestra. La medida de la energía de los electrones de los átomos (localizados en la región superficial) así como de la intensidad de los picos de fotoemisión permite determinar el estado de oxidación y la concentración de átomos superficiales. Es también posible realizar medidas variando el ángulo de incidencia, lo que proporciona el mismo tipo de información a distintas profundidades desde la superficie. Una variante interesante es el decaído progresivo de la muestra por bombardeo con átomos de Argón y la detección de los iones secundarios emitidos (SIMS).

2.3.4.1 Algunos conceptos básicos

2.3.4.1.1 Efecto fotoeléctrico. Energías de ligadura

La interacción de fotones de rayos X con una superficie produce la emisión de fotoelectrones de las capas internas de los átomos de la superficie, las vacantes que se crean se llenan con electrones de niveles energéticos superiores produciendo tanto emisión de rayos X fluorescentes como procesos de emisión Auger, el esquema de este proceso se muestra en la Figura 2.19.

La energía cinética (E_k) del fotoelectrón emitido se relaciona con la energía de ligadura (E_B , diferencia entre la energía del estado inicial y final) correspondiente al nivel electrónico desde el que se emitió, y con la energía del fotón incidente ($h\nu$) mediante la siguiente ecuación:

^{***} Los experimentos de XPS fueron realizados en el Departamento de Química Inorgánica de la UNED en colaboración con Dr. Antonio Guerrero, Dr. Ángel Maroto y Jesús Álvarez.

$$E_k = h\nu - E_B - \phi \quad (2.85)$$

donde ϕ es la función trabajo del material.

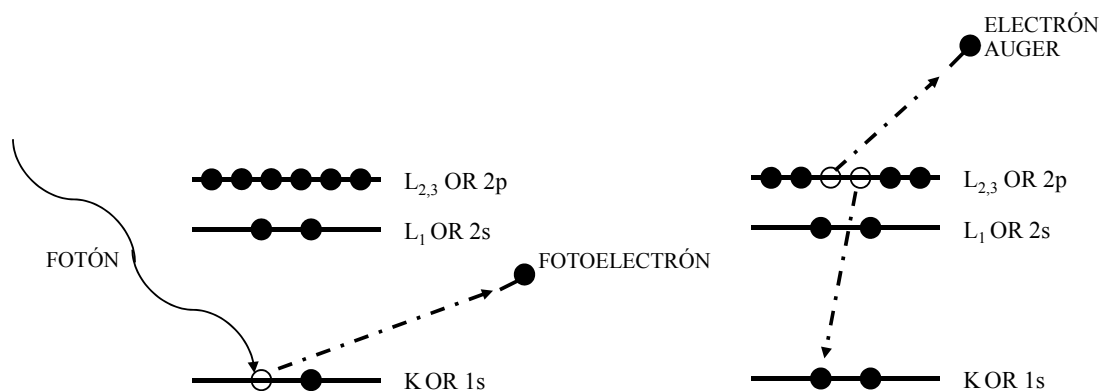


Figura 2.19 Esquema del proceso de fotoemisión y de la subsiguiente emisión Auger.

2.3.4.1.2 Efectos del estado inicial: desplazamientos químicos

Los efectos de estado inicial son los factores que afectan al estado de carga del átomo antes de su ionización por un fotón de rayos X. Las variaciones en el estado inicial de un átomo como podrían ser los ligando a los que está unido, su estado de oxidación, el tipo y número de enlaces provocaría un desplazamiento del pico atómico en el espectro de fotoemisión (desplazamientos químicos).

2.3.4.1.3 Efectos del estado final: relajación

Los efectos de estado final hacen referencia a los factores que afectan al estado de carga del átomo después de la fotoexcitación. El proceso de fotoemisión provoca un hueco localizado en el átomo que puede disiparse y deslocalizarse debido a un proceso de difusión de carga conocido como relajación, este proceso es muy rápido en la mayoría de los casos y puede ser de dos tipos: intra-atómica (relajación dentro del átomo excitado) o extra-atómica (relajación por movimientos electrónicos entre los átomos que rodean al átomo excitado). Los procesos de relajación producen la existencia de un hueco deslocalizado, el fotoelectrón podría escapar a mayor energía cinética; un aumento de la relajación implica una reducción en la energía de ligadura.

2.3.4.2 Estructura de un espectro XPS

La descripción de un proceso de fotoemisión se realiza como un proceso en tres pasos:

- Adsorción e ionización (estado inicial).
- Respuesta del átomo y creación del fotoelectrón (estado final).

- Transporte y escape del electrón (pérdidas intrínsecas y extrínsecas de energía).

Un espectro XPS, no es más que la representación del número de electrones registrados en función de la energía del fotoelectrón emitido. En la estructura de un espectro se puede distinguir una estructura primaria, una estructura secundaria y un fondo continuo debido a los fotoelectrones que han sufrido colisiones inelásticas tras la fotoemisión. La estructura primaria está formado por picos que reflejan fundamentalmente el estado inicial del átomo (aunque las posiciones y formas de algunos de estos picos pueda estar afectada por los efectos del estado final), mientras que la estructura secundaria está formada, fundamentalmente, por picos que reflejan efectos del estado final y por picos de origen instrumental.

2.3.4.3 Instrumentación para XPS

Los componentes básicos de un espectrómetro XPS son: una cámara de ultra-alto vacío, la fuente de Rayos X, el analizador, el detector de electrones y el sistema de adquisición de datos. El esquema de un equipo de XPS se muestra en la Figura 2.20.

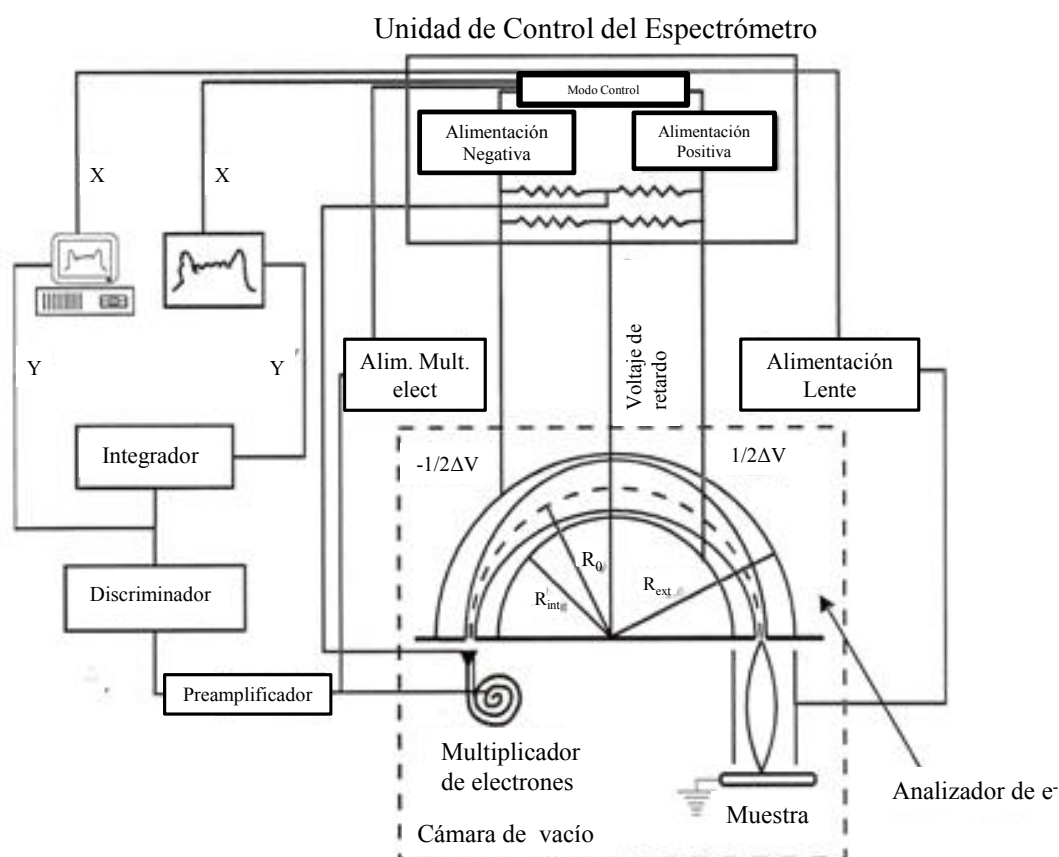


Figura 2.20 Esquema de un equipo de XPS.

El equipo utilizado fue el modelo ESCAPROBE de Omicron Nanotechnology (Alemania) que utiliza como fuente de rayos X la radiación de un cátodo de magnesio.

2.3.4.3.1 Fuente de Rayos X

Las fuentes empleadas son fuentes de Rayos X con una energía comprendida entre los 200 y 2000 eV, más concretamente lo normal es emplear fuentes de Aluminio (1486.6 eV) o de Magnesio (1253.6 eV). Actualmente la mayoría de las fuentes comerciales son de ánodo doble que permiten irradiar a la muestra bien con la radiación de la línea K_{α} del Al o con la del Mg.

2.3.4.3.2 Analizadores de electrones

Los analizadores más empleados en XPS son del tipo hemisférico concéntrico (CHA), que constan de dos semiesferas concéntricas con radios R_{int} y R_{ext} , estando conectadas dichas semiesferas a un potencial negativo en el caso de la externa y a uno positivo la interna, el esquema del analizador se muestra en la Figura 2.21.

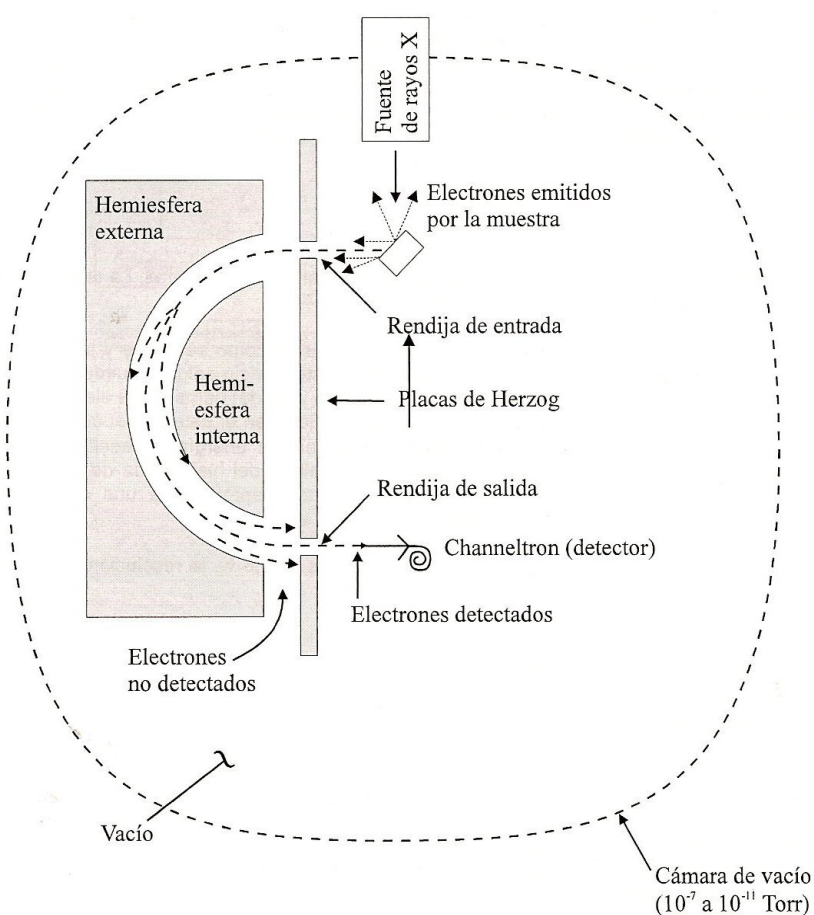


Figura 2.21 Esquema de una analizador hemisférico.

Los electrones que son emitidos por la muestra entran al analizador donde la influencia del campo eléctrico los obliga a seguir trayectorias curvas. La energía que idealmente ha de tener un haz de electrones que incida perpendicularmente a una rendija centrada y puntual para que al describir una trayectoria circular alcance el detector viene dada por:

$$e \cdot \Delta V = E_0 \left(\frac{R_{\text{ext}}}{R_{\text{int}}} - \frac{R_{\text{int}}}{R_{\text{ext}}} \right) \quad (2.86)$$

donde e es la carga del electrón y ΔV es la diferencia de potencial entre las esferas. La energía E_0 se denomina energía de paso o de transmisión.

Dado que ΔV no puede fijarse con excesiva precisión y además una rendija de entrada puntual implicaría un conteo despreciable, lo anterior solo se puede considerar como ideal. Un incremento en la apertura de las rendijas permitiría que electrones con trayectorias diversas alcancen el detector, lo que aumenta la tasa de conteo, pero provoca mayor dispersión en las energías analizadas.

En el caso de una analizador de radio promedio R_0 y una rendija w , se tendría que la resolución vendría dada por,

$$\frac{\Delta E}{E} = 0.63 \frac{w}{R_0} \quad (2.87)$$

2.3.4.4 Efectos angulares en XPS

La sensibilidad superficial en XPS se puede aumentar variando el ángulo de la muestra con respecto al analizador. Definiendo el ángulo de salida de los fotoelectrones, θ_t (conocido como “take-off”), como el formado por la dirección de emisión de los fotoelectrones y la superficie de la muestra. El registro de espectros a distintos ángulos permite obtener información de un modo no destructivo de capas situadas a distintas profundidades. Para obtener información sobre capas más profundas de 3-5 nm hay que recurrir a abrasión iónica con un cañón de Ar^+ .

2.3.5 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)^{§§§}

La Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) es una técnica que permite visualizar materiales y algunas de sus propiedades con una extraordinaria resolución espacial. Su funcionamiento se basa en la detección de pequeñas fuerzas de interacción entre una punta y la superficie del material a estudiar. De forma sencilla, se trata de una aguja minúscula (cuya punta es de apenas 5 nanómetros) que va recorriendo a cierta distancia la superficie de un material y midiendo la fuerza entre los átomos del material y de dicha punta. El principio básico de esta técnica consiste en una sonda que se mantiene próxima a la superficie de la muestra por un mecanismo de retro-alimentación mientras realiza el barrido, produciéndose un movimiento de la sonda entorno a una distancia sonda-muestra fija, pudiéndose obtener información topográfica de la muestra.

^{§§§} Los experimentos de AFM fueron realizados en el CAI de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid.

Varias sondas son utilizadas, siendo las más comunes las *palancas* (cantilevers) con puntas integradas construidas con silicio, Si, o con nitruro de silicio, Si_3N_4 , generalmente el radio de estas sondas está comprendido entre 5 y 20 nm.

Durante la medida, la curvatura de la *palanca* es normalmente monitorizada ópticamente,⁵⁴ mediante un láser focalizado en la parte posterior de la *palanca* (cantilever), el haz reflejado a una determinada distancia es monitorizado mediante un fotodiodo de dos o cuatro cuadrantes. Este sistema magnifica la curvatura de la *palanca*, permitiendo sensibilidades en el orden de Angstroms. Durante las medidas, existen diferentes modos de operación, siendo el más simple aquel en el que la sonda toca la muestra durante su movimiento sobre la superficie, estando este movimiento controlado por un escáner, construido generalmente por un sistema piezoeléctrico,⁵⁵ este permite el movimiento de la sonda de manera precisa en las tres direcciones del espacio (x, y, z). Durante el barrido en el eje z, la señal del fotodiodo pasa a través de un circuito de retroalimentación, controlando que la distancia entre la sonda y la muestra se mantengan constantes durante todo el proceso de barrido. Dado que la *palanca* actúa como un resorte, con deflexión fija, durante el proceso de medida es necesario que se mantenga constante la fuerza ejercida por la sonda sobre la muestra, siendo la distancia necesaria que precisa moverse el escáner en el eje z para mantener está deflexión constante una representación de la topografía de la muestra.

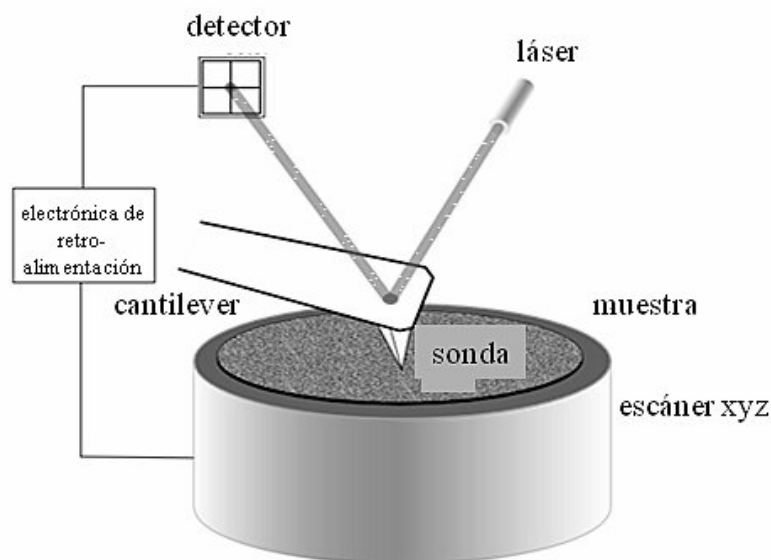


Figura 2.22 Esquema de un AFM.

Una gran ventaja que presenta el AFM con respecto a otras técnicas de microscopía como TEM y SEM es la facilidad con la que se puede utilizar en diversas condiciones ambientales. Dependiendo del tipo de experimento la resolución puede variar, presentando una resolución en alturas del orden de Angstrom, mientras que la resolución lateral esta entorno a 1 nm. Con el objetivo de obtener la mejor resolución de trabajo deben

optimizarse el estado de la muestra, los niveles de ruido electrónico y acústico, junto con las condiciones experimentales.

Existen diversos modos de operación cuando se emplea un AFM, siendo los más comunes:

- Modo de contacto (C-AFM)
- Modo Tapping (TM-AFM), éste es el usado en la presente trabajo.
- Modo de no contacto (NC-AFM)

2.3.5.1 Modo de Tapping

Este modo de medida permite obtener imágenes de la superficie de la muestra con alta resolución en aquellas muestras que son fácilmente dañables o que se pueden desprender del sustrato, eliminando problemas típicos del empleo del AFM como son fricción, adhesión, interacciones electrostáticas, etc. En esta técnica la *palanca* oscila en condiciones de resonancia o próximo a la misma usando para ello un cristal piezoeléctrico. El movimiento del piezo causa una oscilación de la *palanca* con gran amplitud cuando la aguja no está en contacto con la superficie. La aguja oscilante se mueve después hacia la superficie hasta que la toca de forma ligera. Durante el barrido, la oscilación vertical de la aguja hace que esta contacte y se aleje de manera alternativa de la superficie, a una frecuencia comprendida habitualmente entre los 50 y los 500 kciclos/s. Dado que la oscilación de la *palanca* provoca un contacto intermitente con la superficie, es necesario reducir su oscilación debido a la pérdida de energía causada por la aguja contactando en la superficie, la reducción de la amplitud de oscilación identifica y mide detalles de la superficie. La fuerza de la *palanca* durante la oscilación en modo tapping es del orden de 1-100 N/m.

En las medidas en modo tapping, la amplitud de oscilación del *cantilever* se mantiene constante por un bucle de retroalimentación. La selección de la frecuencia óptima de oscilación es asistida mediante software y la fuerza en la muestra es ajustada automáticamente, manteniéndose en el mínimo nivel posible. Cuando la aguja pasa sobre una elevación en la superficie, la *palanca* tiene menos espacio para oscilar y su amplitud de oscilación decrece, a la inversa ocurre cuando se encuentra una depresión. La amplitud de oscilación de la aguja se mide por el detector y entra en la electrónica de detección del equipo. El bucle digital de retroalimentación ajusta la separación entre la aguja y la muestra para mantener constante la amplitud y fuerza en la muestra.

Cuando la punta interacciona con la superficie, la alta frecuencia (50–500 kHz) a la que se produce dicha interacción provoca que las fuerzas de adhesión entre la muestra y punta se vean reducidas, no pegándose la punta a la superficie durante el barrido, lo que

evita el deterioro de la superficie durante las medidas en modo Tapping, además la ausencia de fuerzas de cizalla sobre la muestra, dado que la fuerza aplicada es siempre vertical, se tiene un movimiento vertical altamente estable y favorece la reproducibilidad de las medidas.

2.3.5.2 Equipo de medida

Las medidas fueron llevadas a cabo a temperatura ambiente usando una AFM modelo Nanoscope III (Digital Instruments, USA) en el modo tapping, usándose una aguja de silicio modelo RTESP (Veeco Instrument, USA). El análisis de las medidas fue realizado utilizando el paquete de análisis WSxM v4.0 de Nanotec Electrónica (España).⁵⁶

2.3.6 Potencial de Superficie (Sonda Kelvin)

La sonda Kelvin es un aparato que se emplea para medir la función trabajo o potencial superficial de un material o las diferencias en la función trabajo entre diferentes superficies.^{57, 58}

Existen numerosos métodos de operación aunque el que actualmente se suele emplear en las medidas del potencial de superficie consiste en una superficie o aguja de referencia vibrante que se coloca sobre el electrodo con la muestra, para la detección de los cambios de potencial superficial se mide el potencial externo que produce mínimos en el voltaje de salida, realmente lo que se mide es la diferencia de potencial que se establece entre las placas del condensador plano paralelo que se genera entre la muestra y la aguja vibrante. No se requiere contacto entre el electrodo de referencia y la muestra, lo único que se requieren son pequeños campos eléctricos de manera que las muestras no se ven dañadas por las medidas.

2.3.6.1 Fundamentos físicos de la técnica

La función trabajo de un metal, ϕ_w , se puede definir como la mínima energía que se requiere para arrancar un electrón de su superficie, pudiéndose definir como sigue,^{60, 61}

$$\phi_w = -e\Psi - \varepsilon_f \quad (2.88)$$

donde ϕ_w representa la función trabajo, $-e$ es la carga del electrón, Ψ es el potencial electrostático externo de la superficie y ε_f es la energía del nivel de Fermi del metal, siendo esta por definición el potencial electroquímico de los electrones en el conductor, designado por μ_e , siendo también la energía libre de Gibbs de un electrón en un conductor.

Las sondas de Kelvin vibrantes aprovechan la existencia de diferencias de potencial entre las superficies conectadas eléctricamente, esto implica la existencia de distintas funciones trabajo en las distintas superficies,

$$\phi_s = -e\Psi_s - (\varepsilon_f)_s \quad \phi_r = -e\Psi_r - (\varepsilon_f)_r \quad (2.89)$$

donde s y r representan a la muestra y a la referencia respectivamente. El potencial externo se obtiene por substracción de la ecuación correspondiente a la referencia del valor correspondiente a la muestra. Hay que tener en cuenta que en materiales que se encuentran conectados eléctricamente la energía de su nivel de Fermi es igual, por lo que se puede definir el potencial externo diferencia como sigue,

$$\Delta\Psi = \Psi_s - \Psi_r = \frac{\phi_s - \phi_r}{-e} \quad (2.90)$$

La sonda Kelvin mide el potencial externo diferencia, $\Delta\Psi$.

Un condensador puede construirse usando dos electrodos metálicos como placas, definiéndose la carga, Q, como sigue,

$$Q = C_k V \quad (2.91)$$

donde C_k es la capacidad del condensador y V el voltaje. En el caso de un condensador formado por dos placas metálicas el voltaje que determina la carga del condensador es el potencial diferencia, $\Delta\Psi$,

$$Q = \Delta\Psi C_k \quad (2.92)$$

Un cambio en la capacidad del condensador generaría cambios en la corriente del circuito externo definidos por,

$$i = \Delta\Psi \frac{dC_k}{dt} \quad (2.93)$$

Introduciendo una fuente de voltaje variable en el circuito externo, los niveles de Fermi de los electrodos pueden subir o bajar uno con respecto al otro, dado que la función trabajo de una superficie es un parámetro fijo, debe producirse una variación en la diferencia de potencial externo que vendrá expresada como sigue,

$$\Psi_s - \Psi_r = \frac{[\phi_s - \phi_r + (\varepsilon_f)_s - (\varepsilon_f)_r]}{-e} \quad (2.94)$$

Si la fuente externa de voltaje es ajustada de manera que la diferencia de potencial externa sea cero, no aparecerá ningún tipo de flujo de corriente en el circuito externo cuando la capacidad cambie, quedando la función trabajo como se muestra a continuación,

$$\Delta\phi = \phi_s - \phi_r = (\varepsilon_f)_r - (\varepsilon_f)_s = -\Delta\varepsilon_f \quad (2.95)$$

Durante la medida el voltímetro da un valor de la diferencia en el potencial electroquímico de los electrones dividido por la carga electrónica, no obteniéndose una medida del potencial electrostático diferencia, $\Delta\Psi$. La medida del voltímetro sería,

$$\Delta V = V_s - V_r = \frac{[(\varepsilon_f)_s - (\varepsilon_f)_r]}{-e} \quad (2.96)$$

donde $V_s - V_r$ es la lectura que da el voltímetro. Sustituyendo en la ec.(2.95) con la ec.(2.96) se tiene.

$$\Delta\phi_w = \phi_s - \phi_r = -e(V_r - V_s) = e(V_s - V_r) = e\Delta V \quad (2.97)$$

Reorganizado en la ecuación anterior se tiene,

$$\phi_s = -e(V_r - V_s) + \phi_r \quad (2.98)$$

En las sondas Kelvin comerciales, el valor del potencial de superficie de la muestra, ϕ_s , vendría dado por la siguiente expresión,

$$\phi_s = -eV_r + c \quad (2.99)$$

donde c es una constante característica del equipo.

2.3.6.2 Equipo de medida

Para las medidas de potencial superficial se han empleado películas depositadas sobre un electrodo de oro, permitiendo las medidas observar una alternancia en el potencial superficial al depositar capas de distinta carga. Para su medida se ha utilizado una sonda tipo Kelvin conectada a un voltímetro TREK model 320.

2.3.7 Potencial Zeta

2.3.7.1 Fundamentos físicos

El desarrollo de una red de carga en la superficie de las partículas afecta a la distribución de iones en los alrededores de la región interfacial, apareciendo un incremento de la concentración de contraiones en las proximidades de la superficie, generándose una doble capa eléctrica alrededor de las partículas. La capa líquida entorno a la partícula está distribuida en dos parte, una región interna conocida como capa de Stern donde los iones están fuertemente unidos y una región externa donde están menos ligados, dentro de la capa difusa existe un contorno dentro del cual los iones y las partículas se mueven como una entidad estable, este contorno es lo que se denomina como plano de deslizamiento, siendo el potencial que existe en esta región lo que se conoce como Potencial Zeta. La magnitud de este potencial da indicación acerca de la estabilidad del sistema, siendo

considerado el intervalo en el que los sistemas coloidales no son estables el comprendido entre -30 y +30 mV.

Una consecuencia importante de la existencia de cargas eléctricas en la superficie de una partícula, es la aparición de distintos efectos en función de la respuesta a un campo externo aplicado, siendo conocidos como efectos electrocinéticos, pudiendo definirse:

- Electroforesis
- Electroosmosis
- Potencial de streaming
- Potencial de sedimentación

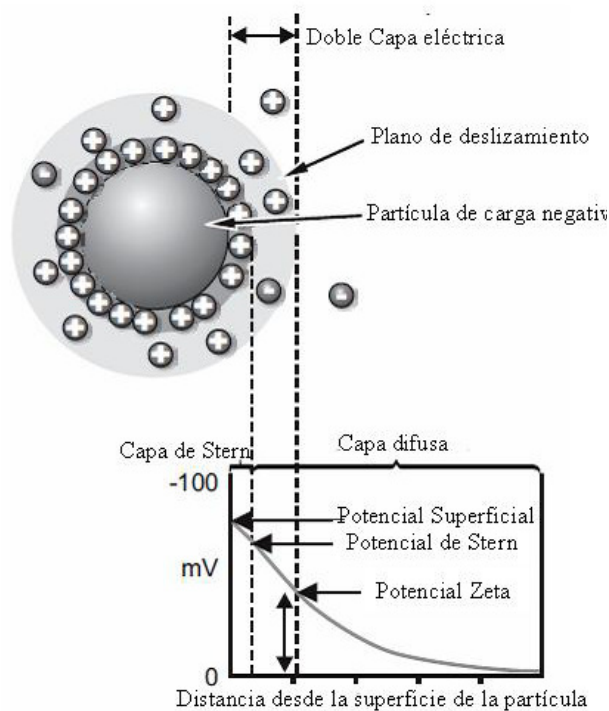


Figura 2.23 Esquema de distribución de carga entorno a una partícula.

El efecto realmente importante en la determinación del Potencial Zeta es el caso de la electroforesis que consiste en el desplazamiento de las partículas cargadas hacia un electrodo de carga opuesta al aplicar un campo eléctrico a la suspensión, generalmente las fuerzas viscosas que actúan sobre las partículas suelen oponerse a este movimiento, moviéndose las partículas con velocidad constante cuando se alcanza el equilibrio entre las dos fuerzas opuestas, dicha velocidad depende de diversos factores, tales como: fuerza del campo eléctrico o gradiente de voltaje, la constante dieléctrica del medio, la viscosidad de la suspensión y el potencial zeta. La velocidad de una partícula en un campo eléctrico se suele denominar Movilidad Electroforética, y a partir de ella se puede obtener el Potencial Zeta por aplicación de la ecuación de Henry,

$$U_E = \frac{2\varepsilon z f(K_a)}{3\eta} \quad (2.100)$$

donde z es el Potencial Zeta, U_E es la movilidad electroforética, ε es la constante dieléctrica, η es la viscosidad y $f(K_a)$ es la función de Henry de la que se suelen usar como aproximación dos valores que son 1.5 y 1.0, generalmente en medios acuosos se suele usar 1.5 que es lo que se conoce como aproximación de Smoluchowski, sin embargo, para medios de baja constante dieléctrica se suele tomar el valor de 1.0 que es lo que se conoce como aproximación de Hückel.

Para medir la movilidad electroforética se aplica la técnica que se conoce como velocimetría de Laser Doppler (LDV). Al aplicar una diferencia de potencial en la suspensión coloidal se produce un movimiento de las partículas, la detección de la velocidad del mismo se realiza por medidas de las variaciones de intensidad de luz dispersadas por la suspensión medidas a 17° durante el proceso electroforético, la señal de la luz dispersada se combina con un haz de referencia y se obtiene una señal fluctuante de intensidad, que es proporcional a la velocidad de las partículas. Para obtener las frecuencias características de la luz dispersada se emplea un correlador.

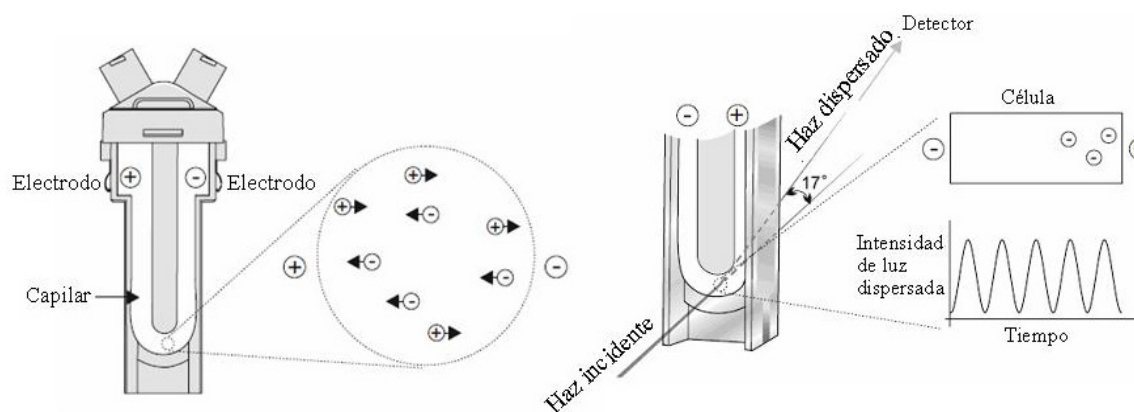


Figura 2.24 Célula de medida y esquema del proceso de medida por LDV

2.3.7.2 Equipo de medida

Los experimentos fueron realizados empleando un equipo Zeta Nanosizer modelo ZS de Malvern Instruments (USA) que emplea para realizar las medidas un láser de He-Ne con una longitud de onda de 632 nm.

2.3.8 Medidas del ángulo de contacto

Para entender el interés de la determinación de los ángulos de contacto, hay que hacer referencia a la tensión superficial entre un sólido y un fluido (líquido o gas), dado la dificultad que entraña la determinación de ésta y por lo tanto la

hidrofobicidad/hidrofilicidad de las superficies o mojabilidad, las medidas del ángulo de contacto dan una aproximación a la misma.

La determinación del ángulo de contacto es sencilla, estableciendo la tangente de una gota de líquido en la superficie de un sólido como se muestra en la Figura 2.25.

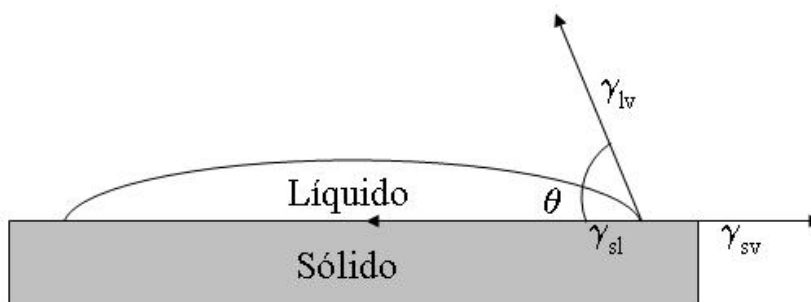


Figura 2.25 Esquema de un sistema de ángulo de contacto por una gota sesil.

La posibilidad de estimar la tensiones superficiales de las medidas de ángulo de contacto parte de los trabajos de Young.⁶² El ángulo de contacto de una gota de líquido en una superficie sólida viene dada por el equilibrio mecánico de la gota sometida a la acción de tres tensiones interfaciales (Figura 2.25): sólido-vapor, γ_{sv} , sólido-líquido, γ_{sl} , y líquido-vapor, γ_{lv} . El equilibrio queda reflejado en la ecuación de Young:

$$\gamma_{lv} \cos \theta_Y = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (2.101)$$

donde θ_Y es el ángulo de contacto de Young. El ángulo de contacto de Young puede no ser el ángulo de contacto real del sistema, pudiendo venir afectado el ángulo de múltiples variables como son la naturaleza química y superficial del sistema, sin embargo, para los estudios que se han realizado en la presente tesis con la definición aquí mostrada del ángulo de contacto es suficiente.⁶³

2.3.8.1 Determinación experimental del ángulo de contacto

La determinación del ángulo de contacto se realiza empleando un método ADSA-P,⁶² análisis de formas de gotas con eje simétrico, esta técnica permite determinar la tensión interfacial y los ángulos de contacto del análisis del perfil del menisco de la gota en la superficie. El método supone que las gotas que se depositan sobre la superficie son Laplacianas y de ejes simétricos, ajustándose el mejor perfil teórico que encaja con la imagen que se obtiene de la gota. La estrategia consiste en ajustar la forma de la gota a la ecuación de capilaridad de Laplace, empleando para ello la tensión interfacial como parámetro ajustable, el mejor ajuste identifica la tensión interfacial correcta como aquella en la cual el ángulo de contacto puede ser determinado por la integración numérica de la ecuación de Laplace.

Experimentalmente lo que se hace para determinar el ángulo de contacto es depositar una gota sobre la superficie y realizar ciclos de detección de perfil de un mínimo de cien perfiles distintos para promediar el ángulo de contacto, y posteriormente repetir el procedimiento sobre diversas zonas de la superficie para determinar el ángulo de contacto real del material.

2.3.8.2 Equipo de medida

Los experimentos fueron realizados empleando un equipo comercial de determinación de propiedades interfaciales fabricado por GBX (Francia) modelo Digidrop.

2.3.9 Medidas del índice de refracción diferencial $(dn/dc)_T$

Las medidas del índice de refracción diferencial $(dn/dc)_T$ fueron realizada empleando un refractómetro diferencial Brookhaven modelo BI-DNDC (USA). Los valores obtenidos fueron para una longitud de onda de 532 nm, coincidente con la empleada en las medidas de elipsometría. Para determinar el índice de refracción diferencial se pueden medir disoluciones con una concentración máxima de $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de soluto.

El interés de las medidas de índice de refracción diferencial en esta tesis radica en que por combinación de los valores obtenidos con estas medidas y los resultados elipsométricos es posible calcular la concentración superficial adsorbida, Γ , para ello se recurre a la ecuación de De Feijter,⁶⁴

$$\Gamma = \frac{(n_f - n_i)h_{op}}{(dn/dc)_T} \quad (2.102)$$

donde n_f es el índice de refracción de la película deposita (obtenido del análisis de los datos elipsométricos), n_i es el índice de refracción del medio, h_{op} es el espesor de la multicapa obtenido por elipsometría.

2.3.10 Espectroscopia Ultravioleta-Visible****

La espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-vis) se ha empleado como método de caracterización tanto de películas depositadas en sustrato sólido como para el análisis de sustancias en disolución en el intervalo de longitudes de onda comprendida entre 190-820 nm.

**** Los fundamentos de la espectroscopia UV-Vis no serán desarrollados en la presente tesis dado su gran extensión como técnica de caracterización habitual en múltiples ámbitos científicos.

El equipo utilizado ha sido un espectrofotómetro Ultravioleta-Visible de diodos *Hewlett-Packard* modelo HP 8452. Las medidas fueron realizadas con un tiempo de integración de 25.5 segundos.

BIBLIOGRAFÍA

1. Love, J. C.; Stroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M., Self-assembled monolayers of thiols on metals as a form of Nanotechnology. *Chemical Review*. **2005**, 105, 1103-1169.
2. Iler, R. K., Multilayers of colloidal particles. *Journal Colloid and Interface Science* **1966**, 21, 569-594.
3. Decher, G.; Hong, J.-D., Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: I. Consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles. *Makromolecular Chemie, Macromolecular Symposium* **1991**, 46, 321-327.
4. Decher, G.; Hong, J.-D.; Schmitt, J., Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces. *Thin Solid Films* **1992**, 210/211, 831-835.
5. Claudia Steinem; Andreas Janshoff, *Piezoelectric Sensors*. Berlin Heidelberg: Springer, 2006.
6. Lu, C.; Czanderna, A. W., *Applications of piezoelectric quartz crystal microbalance*. Elsevier: Amsterdam, 1984.
7. Arnau, A., *Piezoelectric transducers and applications*. Springer: Berlin Heidelberg, 2004.
8. Rhea, R. W., *Oscillator design and computer simulation*. McGraw-Hill: New York, 1995.
9. Sauerbrey, G., Verwendung von schwingquarzen zur wägung dünner schichten und zur mikrowägung. *Zeitschrift für Physik* **1959**, 155, 206-222.
10. Mason, W. P.; Thurston, R. N., *Physical acoustic: principles and methods*. Academic Press: New York, 1977.
11. Auld, B. A., *Acoustic fields and waves in solids*. John Wiley and Sons, Inc.: Florida, 1990.
12. Schmitt, R. F.; Allen, J. W.; Vetelino, J. F.; Parks, J.; Zhang, C., Bulk acoustic wave modes in quartz for sensing measured-induced mechanical and electrical property changes. *Sensors and Actuators B-Chemical* **2001**, 76, 95-102.
13. Salt, D., *Hy-Q handbook of quartz crystal devices*. Van Nostrand Reinland: New York, 1987.
14. Voinova, M. V.; Rodahl, M.; Jonson, M.; Kasemo, B., Viscoelastic acoustic response of layered polymer films at fluid-solid interfaces: Continuum mechanics approach. *Physica Scripta* **1999**, 59, 391-396.
15. Rodahl, M.; Hook, F.; Krozer, A.; Brzezinski, P.; Kasemo, B., Quartz-Crystal Microbalance setup for frequency and Q-factor measurements in gaseous and liquid environments. *Review of Scientific Instruments* **1995**, 66, 3924-3930.
16. Janshoff, A.; Galla, H. J.; Steinem, C., Piezoelectric mass-sensing devices as biosensors - An alternative to optical biosensors? *Angewandte Chemie-International Edition* **2000**, 39, 4004-4032.
17. Johannsmann, D.; Mathauer, K.; Wegner, G.; Knoll, W., Viscoelastic properties of thin-films probed with a Quartz-Crystal Resonator. *Physical Review B* **1992**, 46, 7808-7815.
18. Johannsmann, D., Viscoelastic analysis of organic thin films on quartz resonators. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1999**, 200, 501-516.

19. Johannsmann, D., Viscoelastic, mechanical, and dielectric measurements on complex samples with the quartz crystal microbalance. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, 10, 4516-4534.
20. Domack, A.; Prucker, O.; Ruhe, J.; Johannsmann, D., Swelling of a polymer brush probed with a quartz crystal resonator. *Physical Review E* **1997**, 56, 680-689.
21. Rodahl, M.; Hook, F.; Fredriksson, C.; Keller, C. A.; Krozer, A.; Brzezinski, P.; Voinova, M.; Kasemo, B., Simultaneous frequency and dissipation factor QCM measurements of biomolecular adsorption and cell adhesion. *Faraday Discussions* **1997**, 229-246.
22. Krimholtz, R.; Leedom, D. A.; Matthaei, G. L., New equivalent circuits for elementary piezoelectric transducer. *Electronics Letters* **1970**, 6, 398-399.
23. Kanazawa, K. K., Steady state and transient QCM solutions at the metal/solution interface. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2002**, 524-525, 103-109.
24. Christopoulos, C., *The Transmission-Line Modeling Method: TLM*. IEEE Press: Piscataway, 1995.
25. Munn, R. W., Thermodynamic and physical properties of solids in electric fields. *Journal of Physics C: Solid State Physics* **1973**, 73, 3213-3222.
26. Henderson, J., *Electronic Devices. Concepts and Applications*. Prentice Hall, 1991.
27. Borovikov, A. P., Measurement of viscosity of media by means of shear vibration of plane piezoresonators. *Instruments and Experimental Techniques* **1976**, 19, 223-224.
28. Kanazawa, K. K.; Gordon, J. G., The Oscillation frequency of a Quartz resonator in contact with a liquid. *Analytica Chimica Acta* **1985**, 175, 99-105.
29. Mason, W. P., Viscosity and Shear elasticity measurements of liquids by means of shear vibrating crystals. *Journal of Colloid Science* **1948**, 3, 147-162.
30. Granstaff, V. E.; Martin, S. J., Characterization of s thickness-shear mode quartz resonator with multiple nonpiezoelectric layers. *Journal of Applied Physics* **1994**, 75, 1319-1329.
31. Lu, C. S.; Lewis, O., Investigation of film-thickness determination by oscillating Quartz resonators with large mass load. *Journal of Applied Physics* **1972**, 43, 4385-&.
32. Drude, P., Ueber die reflexion und brechung ebener fichtwellen beim durchgang durch eine mit oberflächenschichten behaftete planparallele Platte. *Annalen fur Physik (Wiedemann Annalen)* **1891**, 279, 126-157.
33. Rothen, A., The ellipsometer, an apparatus to measure thicknesses of thin films. *Review of Scientific Instruments* **1945**, 16, 26-30.
34. Jenkins, F. A.; Whites, H. E., *Fundamentals of Optics*. McGraw Hill: New York, 1957.
35. Azzam R.M.A.; Bashara, N. M., *Ellipsometry and Polarized Light*. North-Holland Publishing: Amsterdam, 1977.
36. Heavens, O. S., *Optical Properties of Thin Solid Films*. Dover Publications: New York, 1965.
37. Fakhraai, Z.; Valadkhan, S.; Forrest, J. A., Qualitative discrepancy between different measures of dynamic in thin polymer films. *The European Physical Journal E* **2005**, 18, 143-148.
38. Bertsekas, D. P., *Nonlinear Programming*. Athenas Scientific: Belmont, 1999.
39. Drude, P., *The Theory of Optics*. Longmans, Green, and Co.: New York, 1901.

40. Palik, E. D., *Handbook of Optical Constant of Solids*. Academic Press Inc.: Amsterdam, 1985.
41. Russell, T. P.; Karim, A.; Mansour, A.; Felcher, G. P., Specular reflectivity of neutrons by thin polymer films. *Macromolecules* **1998**, 21, 1890-1893.
42. Fernandez, M. L.; Higgins, J. S.; Penfold, J.; Ward, R. C.; Shackleton, C.; Walsh, D., Neutron reflection investigation of the interface between an immiscible polymer pair. *Polymer* **1988**, 29, 1923-1928.
43. Jark, W.; Russell, T. P.; Comelli, G.; Stöhr, J., Structural studies of Langmuir-Blodgett multilayers by means of soft X-ray diffraction. *Thin Solid Films* **1989**, 170, 309-319.
44. Russell, T. P.; Jark, W.; Comelli, G.; Stöhr, J., Reflectivity of soft X-Rays by polymer mixtures. *Materials Research Society Symposium Proceedings* **1989**, 143-150, 265.
45. J. Penfold, Neutron reflectivity and soft condenser matters. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2002**, 7, 139-137.
46. Zhou, X. L.; Chen, S. H., Theoretical foundation of X-ray and neutron reflectometry. *Physics Reports* **1995**, 257, 223-348.
47. Stribeck, N., *X-Ray Scattering of Soft Matter*. Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, 2007.
48. Matushita, T.; Hashizume, H., *Handbook of Synchrotron Radiation*. North-Holland: Amsterdam 1983; Vol. 1.
49. Born, M.; Wolf, E., *Principles of Optics*. Pergamon Press: Oxford, 1980.
50. Beckmann, P.; Spizzichino, A., *The Scattering of Electromagnetic Waves from Rough Surfaces*. Pergamon Press: Oxford, 1963.
51. Parrat, L. G.; Surface studies of solids by total reflections of X-Rays. *Physical Review B* **1954**, 95, 359-369.
52. Press, W. H.; Flannery, B. P.; Teukolsky, S. A.; Vetterling, W. T., *Numerical Recipes*. Cambridge University Press: Cambridge, 1988.
53. Siegbahn, K., Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (E.S.C.A.). *Philosophical Transactions of Royal Society London A* **1970**, 268, 33-57.
54. Dcosta, N. P.; Hoh, J. H., Calibration of optical-lever sensitivity for Atomic Force Microscopy. *Review of Scientific Instruments* **1995**, 66, 5096-5097.
55. Moheimani, S. O. R.; Yong, Y. K., Simultaneous sensing and actuation with a piezoelectric tube scanner. *Review of Scientific Instruments* **2008**, 79, 073702.
56. Horcas, I.; Fernandez, R.; Gomez-Rodriguez, J. M.; Colchero, J.; Gomez-Herrero, J.; Baro, A. M., WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Review of Scientific Instruments* **2007**, 78, 013705.
57. Mizutani, T.; Arakawa, M.; Kishimoto, S., Two-dimensional potential profile measurement of GaAs HEMT's by Kelvin probe force microscopy. *Electron Device Letters, IEEE* **1997**, 18, 423-425.
58. Pigram, P. J.; Lamb, R. N.; Collins, R. E.; Pailthorpe, B. A., Gas-Adsorption studies of sputtered amorphous hydrogenated carbon-films *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum Surfaces and Films* **1993**, 11, 2718-2724.
59. Johnson, K. B.; Hansen, W. N., An Acoustical driven Kelvin Probe for work-function measurements in gas-ambient. *Review of Scientific Instruments* **1995**, 66, 2967-2976.
60. Herring, C.; Nichols, M. H., Thermionic Emission. *Reviews of Modern Physics* **1949**, 21, 185-270.

61. Holzl, J.; Schulte, F. K.; Wagner, H., *Solid Surface Physics*. Springer: Berlin, 1979.
62. Moy, E.; Neumann, A. W., *Applied Surface Thermodynamics*. Marcel Dekker Inc: New York, 1996.
63. Kwok, D. Y.; Neumann, A. W., Contact angle measurement and contact angle interpretation. *Advances in Colloid and Interface Science* **1999**, 81, 167-249.
64. De Feijter, J. A.; Benjamins, J.; Veer, F. A., Ellipsometry as a tool to study the adsorption behavior of synthetic and biopolymers at the air-water interface. *Biopolymers* **1978**, 17, 1759-1772.

3

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE POLÍMEROS DE NATURALEZA HIDROFÍLICA SOBRE SUPERFICIES MODELO

La interacción entre macromoléculas (polímeros sintéticos, polielectrolitos o proteínas) con superficies tanto sólidas como fluidas ha sido ampliamente estudiada tanto desde un punto de vista teórico como experimental. Esto es debido al interés que estos sistemas tienen en un amplio espectro de aplicaciones tecnológicas: uso de biomateriales para recubrimientos, la estabilización de disoluciones coloidales y la dispersión de partículas, los procesos de floculación, el tratamiento de superficies, la cosmética, y en general en muchas áreas que se engloban actualmente en el campo de la nanotecnología de gran interés en la sociedad del Siglo XXI.^{1,2}

En el presente Capítulo se pretende abordar el estudio del proceso de adsorción de polímeros hidrofílicos sintéticos, tanto cargados como neutros, en superficies modelo. El objetivo es que los resultados obtenidos en el presente estudio puedan ser utilizados posteriormente, como punto de partida en el análisis de la adsorción de estos mismos

materiales sobre superficies más complejas como son aquellas de origen natural tipo pelo y piel.* Los polímeros empleados en el estudio desarrollado en este capítulo son en la actualidad ampliamente empleados como acondicionadores en la fabricación de champús. Tras la adsorción sobre las queratinas del pelo y la piel, los polímeros modifican tanto las propiedades como las interacciones de las superficies, esto hace que la determinación de las propiedades de la capa adsorbida (espesor, composición, masa adsorbida, etc.), y la cinética de adsorción sea de gran interés de cara a la aplicación exitosa de los polímeros acondicionadores en cosmética.^{3, 4}

Antes de abordar el estudio de la adsorción de polímeros sobre superficies sólidas, es necesario considerar las múltiples variables que pueden afectar dicha adsorción; dentro de estas variables cabe destacar, dada su gran importancia, las siguientes: concentración de polímero, fuerza iónica, pH, densidad de carga tanto del polímero como de la superficie y temperatura.^{5, 6} También es importante tener en cuenta que en el proceso de adsorción, sobre una superficie, de polímeros están implicadas varias etapas, en primer lugar el transporte del polímero desde el seno de la disolución a las proximidades de la superficie y en segundo la reorganización de las cadenas poliméricas en la superficie, este último proceso depende críticamente de la interacción entre los segmentos poliméricos y la superficie. Esta interacción polímero – superficie puede ser de naturaleza muy compleja y determina la relajación del polímero para acomodarse a la superficie a través de cambios conformacionales que conducen a un mínimo de energía.^{7, 8}

El estudio realizado en este capítulo comprende un estudio de los procesos de adsorción de polímeros de diversa naturaleza, distribuidos en familias por afinidad estructural o química, sobre superficies que pueden ser consideradas como modelo. Para la obtención de los datos necesarios acerca de las propiedades de las películas depositadas se empleará una combinación de diversas técnicas de caracterización superficial.

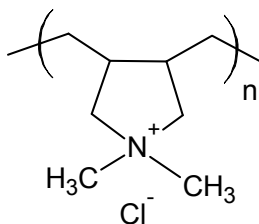
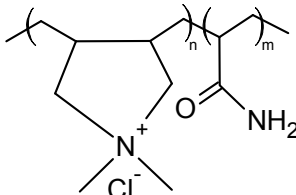
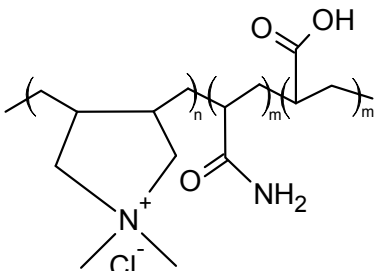
3.1 MATERIALES Y MÉTODOS

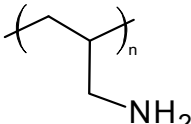
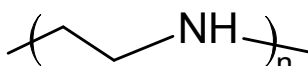
3.1.1 Polímeros

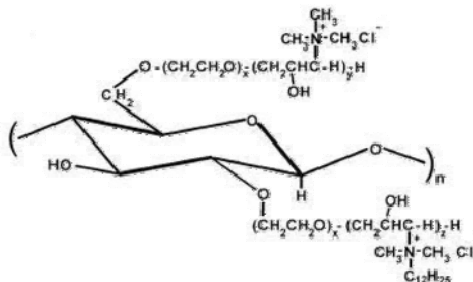
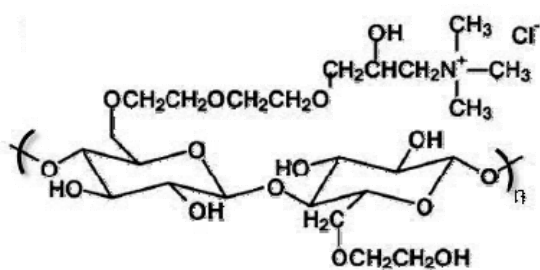
En este Capítulo se han empleado varios polímeros de naturaleza hidrofílica, tanto cargados (naturaleza catiónica) como neutros, todos ellos suministrados por L'Oreal (Francia). En la Tabla III.1 se muestran los diferentes polímeros estudiados.

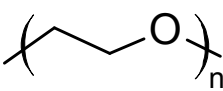
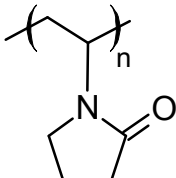
* Los resultados aquí presentados son la consecuencia directa de un proyecto de colaboración realizado entre el Grupo de Sistemas Complejos del Departamento de Química Física I de la Universidad Complutense de Madrid y L'Oreal. Durante el presente capítulo se desarrollará el estudio del proceso de adsorción sobre superficies modelo, que corresponde con la parte original de trabajo realizada durante en desarrollo de la presente tesis.

Tabla III.1 Relación de polímeros utilizados en los estudios realizados en el presente.

		
<p><i>Merquart 100</i>[†]: Cloruro de poli(dialil-dimetilamonio)</p> <p>$M_w \sim 100$ kDa</p>	<p><i>Merquart 550</i>: Copolímero de Cloruro de dialil-dimetilamonio (50%) y acrilamida (50 %)</p> <p>$M_w \sim 4000$ kDa</p>	<p><i>Merquart S3300</i>: Copolímero de Cloruro de dialil-dimetilamonio (50%), acrilamida (25 %) y ácido acrílico (25 %)</p> <p>$M_w \sim 5000$ kDa</p>

	
<p>PAH: Poli(alilamina)</p> <p>$M_w \sim 1$ y 17 kDa (2 muestras)</p>	<p>PEI: Poli(etilenimina)</p> <p>$M_w \sim 1.7$ kDa</p>

	
<p>Jaguar C13S: Cloruro de hidroxipropil-guar-trimetilamonio</p>	<p>JR400: Hidroxi-etilcelulosa cuaternizada con Cloruro de 2,3-epoxipropil-trimetilamonio</p>

	
<p>PEG: Poli(etilenglicol)</p>	<p>PVP-Poli(vinilpirrolidona)</p>

[†] A efectos comparativos en algunas casos se empleará un segundo *Merquart 100* que se notará como PDADMAC, la única diferencia que presenta se encuentra en el peso molecular $M_w \sim 200-350$ kDa.

En el grupo de los polímeros cargados cabe destacar la familias de los *Merquart*, que son derivados de un polielectrolito catiónico ampliamente utilizado en la bibliografía.⁹
¹⁰ Se trata del Cloruro de poli(dialil-dimetilamonio) (PDADMAC); en los Capítulos 4 y 5 se estudiará su empleo en la fabricación de multicapas de polielectrolitos.^{11, 12} El PDADMAC es una sal de amonio cuaternaria que se puede considerar como un polielectrolito fuerte en cualquier condición de pH. La particularidad que presenta la familia de los *Merquart* es que mediante la construcción de copolímeros con monómeros de diversa naturaleza se pueden modificar su interacción con las superficies. Mientras que en el caso del *Merquart 100* todos los monómeros están cargados, en el *Merquart 550* la densidad de carga catiónica se reduce al 50 % como consecuencia de la presencia de un comonómero neutro de acrilamida en igual proporción que el monómero cargado, el *Merquart S3300* puede ser considerado como *zwitteriónico* dado la presencia de ácido acrílico ($pK_a \sim 4.8$) como comonómero que en ciertas condiciones de pH podría presentar carga negativa.

Otro de los polímeros cargados estudiados es la polialilamina (PAH), también ampliamente utilizada en la construcción de multicapas (en los capítulos siguientes aparecerán una serie de ejemplos de su empleo).¹³ Con este polímero se ha realizado un estudio del efecto del peso molecular sobre la adsorción ($M_w \sim 1$ kDa y $M_w \sim 17$ kDa, de aquí en adelante serán identificadas como PAH₁₀₀₀ y PAH₁₇₀₀₀). Este polímero es un polielectrolito débil, en el que el grado de disociación depende del pH del medio ($pK_a \sim 9.7$).

La polietilenimina (PEI) utilizada tiene un peso molecular $M_w \sim 1.7$ kDa, y su pK_a es 5.5.¹⁴ Se ha estudiado un polímero de cadena lineal aunque en la mayor parte de las aplicaciones tecnológicas¹⁵ se suele emplear en su forma ramificada y con alto peso molecular. Una gran cantidad de ejemplos existentes de utilización de este polímero se basan en su capacidad para ejercer como pegamento entre las superficies y cualquier tipo de material que se pretenda adsorber sobre las mismas.

El siguiente par de polímeros empleados, en este estudio, son dos polisacáridos derivados de la celulosa, con distinto tipo de funcionalización. Los nombres de estos dos polielectrolitos es Cloruro de hidroxipropil-guar-trimetilamonio e Hidroxi-etilcelulosa cuaternizada con cloruro de 2,3-epoxipropil-trimetilamonio, conocidos como Jaguar C13S y JR400 respectivamente. Sobre la interacción de polímeros análogos a los aquí presentados con superficies de diversa naturaleza existen múltiples estudios en la bibliografía.^{16, 17}

Los últimos polímeros estudiados en el presente Capítulo han sido dos polímeros neutros de naturaleza hidrofílica: el polietilenglicol y la polivinilpirrolidona que, de aquí en adelante, se identificarán como PEG y PVP, respectivamente.

3.1.2 Superficies modelo

En los estudios de los procesos de adsorción se han empleado principalmente dos superficies modelo, en función de los requerimientos experimentales de la técnica a utilizar.

En los experimentos realizados empleando la Microbalanza de Cristal de Cuarzo se han utilizado cristales de cuarzo con electrodo de oro en su superficie, sobre el que ha sido depositada una monocapa autoensamblada (SAM) de 3-mercaptopropanosulfonato de sodio; este tipo de soportes también han sido empleado en el caso de estudios de Microscopía de Fuerza Atómica. Con el fin de estudiar el efecto de la densidad de carga del sustrato sobre la adsorción se han funcionalizado los electrodos con mezclas de distinta proporción del tiol cargado 3-mercaptopropanosulfonato de sodio y un análogo sin carga, el 3-propanotiol (la metodología de fabricación de la SAM ha sido descrito en el Capítulo 2). Otro estudio realizado con la Microbalanza de Cristal de Cuarzo ha sido el estudio del efecto de la naturaleza del sustrato en la adsorción para lo que se han sustituido los electrodos de oro recubiertos con tiol por otros electrodos que tienen evaporados en su superficie una película de SiO_2 .

Para los experimentos de elipsometría se han empleado en todos los casos obleas circulares de silicio (diámetro 2.54 cm) sobre las que aparece una capa nativa de óxido de silicio. Para dotar la superficie de las obleas de silicio con carga negativa se realizó un tratamiento con mezcla Piranha previo a su empleo.

3.1.3 Técnicas experimentales

Las técnicas experimentales empleadas en el desarrollo del presente Capítulo han sido descritas en detalle en el Capítulo 2; en este apartado sólo se hará una breve reseña sobre la información obtenida con las mismas.

La cinética de adsorción se siguió haciendo uso de dos técnicas complementarias como son la microbalanza de cuarzo Disipativa (D-QCM) y la elipsometría. La razón del empleo de la D-QCM es debido a su sensibilidad a la masa total adsorbida durante el experimento, incluyendo tanto la masa de polímero como la del agua asociada al mismo. En los experimentos de elipsometría se requiere cierta información sobre el índice de refracción, a la cual no siempre es fácil tener acceso (generalmente el índice de refracción de una película adsorbida sobre una superficie no coincide con el índice de refracción del polímero puro). Además, las medidas elipsométricas requieren un mayor tiempo de experimento que las de D-QCM, siendo en los casos de adsorciones rápidas es muy difícil realizar el estudio de los estadios iniciales del proceso de adsorción. Sin embargo, recurriendo a la elipsometría se puede tener una estimación del espesor de la película adsorbida mientras que con la D-QCM se obtiene información del módulo de cizalla, G^* . A

su vez la comparación de los resultados obtenidos, por ambas técnicas, permite estimar el contenido de agua de la multicapa.¹⁸

Junto al estudio de los procesos de adsorción, el empleo de la microscopía de fuerzas (AFM) ha hecho posible obtener imágenes de la estructura superficial de las capas adsorbidas.

3.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los procesos de adsorción se han estudiado en diversas condiciones, empleando para ello las dos técnicas de seguimiento anteriormente indicadas, un análisis cualitativo de los resultados obtenidos por ambas técnicas aporta información tanto del proceso de adsorción como de la cantidad de material depositada, las propiedades mecánicas de las capas y el contenido en agua de las películas.

Un ejemplo de los resultados obtenidos empleando la QCM se muestra en la Figura 3.1, en esa serie de figuras aparece el conjunto de datos extraídos directamente de la medida experimental del equipo.

En la Figura 3.1.a se muestra la evolución temporal de la variación de la frecuencia de resonancia, Δf , normalizada por el número de armónico, v , para los distintos armónicos impares de un cristal de cuarzo, durante el proceso de adsorción de una capa polimérica. El experimento incluye una primera etapa en la que se obtiene la frecuencia de referencia del cristal de cuarzo, en el medio en que se va a realizar el proceso de adsorción. Tras la obtención, de lo que se puede considerar como línea base, se inyecta la disolución polimérica en la célula, lo que provoca un decrecimiento en la frecuencia, que de manera cualitativa se puede relacionar con la adsorción de material sobre la superficie del cristal de cuarzo. Una vez alcanzado el equilibrio de la señal se procede al lavado de la película adsorbida, utilizando el disolvente del polímero, para eliminar cadenas poliméricas no completamente adsorbidas sobre la superficie. Durante los procesos de inyección y lavado en algunos casos aparecen variaciones bruscas de la señal que para el análisis cuantitativo de los datos no son tenidas en cuenta. La ausencia de variación apreciable de la señal tras el lavado, que es la tónica general en los polímeros estudiados, permite afirmar que el proceso de adsorción de estos polímeros sobre las superficies utilizadas es irreversible, al menos en la escala de tiempos nuestros experimentos.⁵

La irreversibilidad de la adsorción viene, en parte, provocada por la dinámica lenta que presentan en general los procesos que implican polímeros.⁵ Para que se produzca la desorción de una cadena polimérica desde la superficie es necesaria la existencia de una desorción simultánea de muchos o todos los segmentos poliméricos, siendo este proceso concertado altamente improbable. Adicionalmente, la desorción de un segmento provoca movimientos en la cadena que permiten la adsorción de segmentos que no estuvieran

previamente adsorbidos, evitando que se produzca la desorción completa de las cadenas poliméricas. De esta manera, se puede considerar la adsorción de los polímeros en la superficie como irreversible en la escala de tiempo experimental, aunque la teoría dice que los procesos de adsorción de polímeros en superficies son procesos reversibles en escalas de tiempos suficientemente largas,⁵ por tanto aunque la adsorción no conduce que se alcanza un estado de pseudoequilibrio en los tiempos experimentales.

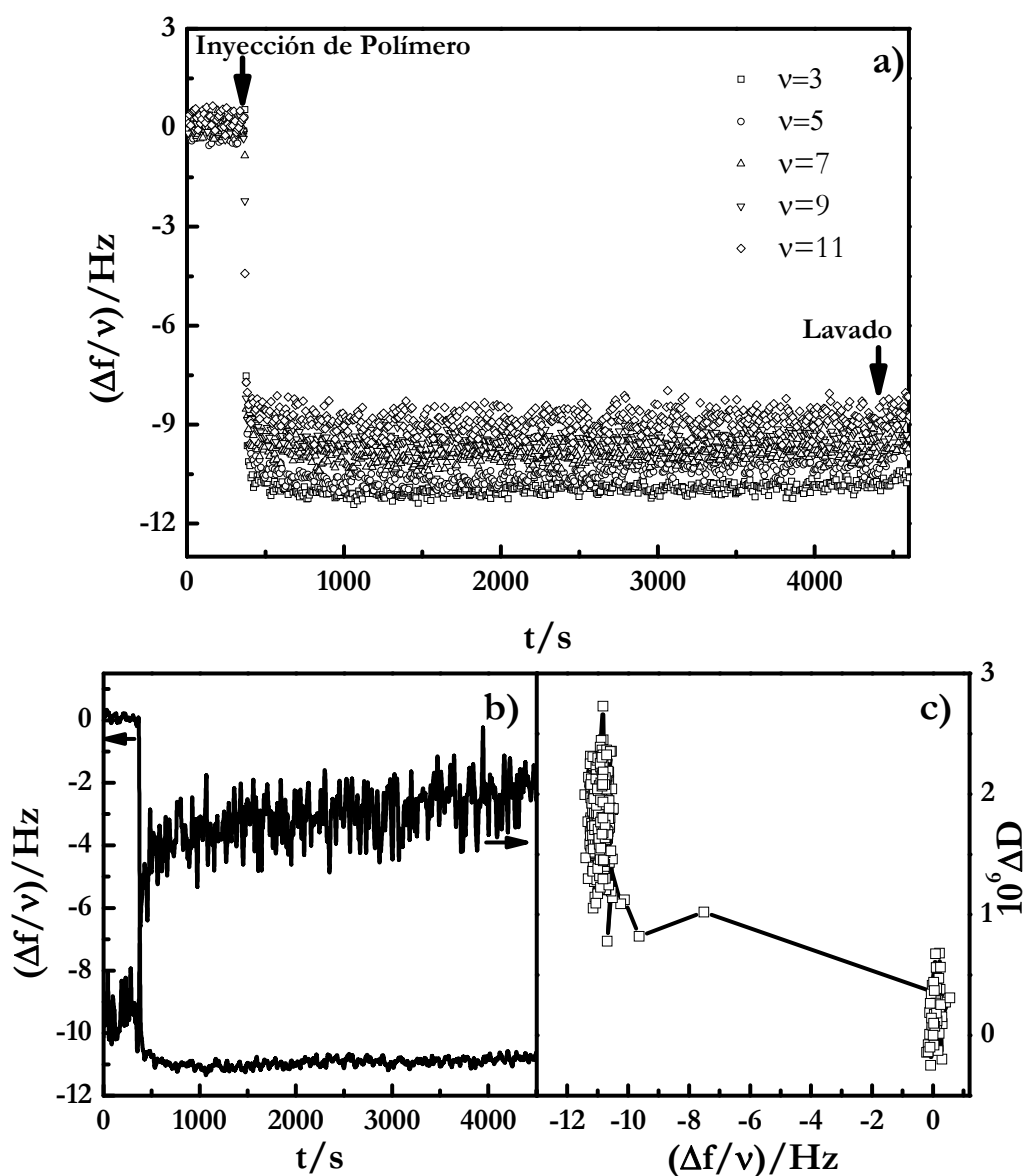


Figura 3.1 Ejemplo de los resultados típicos obtenidos en un experimento de D-QCM para la adsorción de *Merquart 550*, $c=0.4 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$. a) Evolución temporal del proceso de adsorción, representada como la variación temporal de la frecuencia de resonancia, Δf , de los distintos armónicos, v , del cristal de cuarzo (aquí se muestran $v=3, 5, 7, 9$ y 11) normalizada por el número del armónico ($\Delta f/v$), en la gráfica se muestran con flechas el momento de introducción del polímero en la célula de medida y el momento en el que se da por concluido el proceso de adsorción y se procede al lavado de la película depositada. b) Representación para el tercer armónico de la variación temporal de la frecuencia de resonancia normalizada al número de armónico y del factor de disipación, ΔD , para el proceso de adsorción, ambas gráficas corresponden al comportamiento del tercer armónico. c) Representación de la relación entre la ΔD vs. $\Delta f/v$, para el caso del tercer armónico.

La Figura 3.1.a muestra simultáneamente los resultados obtenidos para los diversos armónicos del cristal de cuarzo, pudiéndose observar que el comportamiento de los diferentes armónicos sigue una tendencia similar; sin embargo, la ausencia de solapamiento en los mismos indica la presencia de efectos viscoelásticos en el comportamiento mecánico de la película polimérica adsorbida.^{19, 20}

La Figura 3.1.b es una representación de los resultados obtenidos para el tercer armónico, el resto siguen un comportamiento análogo, tanto de la variación de la frecuencia de resonancia como del factor de disipación. En este caso el incremento observado en el comportamiento del factor de disipación con el tiempo es indicativo de la existencia de cierta influencia de las propiedades viscoelásticas en el comportamiento mecánico de la película depositada. Esto es consecuencia de que las películas poliméricas se encuentran, en la mayoría de los casos, altamente hidratadas teniendo un comportamiento similar a un gel (ver discusión más adelante). Por último, la Figura 3.1.c muestra la relación existente entre la variación de la frecuencia de resonancia y el factor de disipación, dicho tipo de gráficas dan información de la existencia de cambios conformacionales durante el proceso de formación de las multicapas²¹ y de las energías implicadas en el proceso de adsorción (explicado a lo largo del presente Capítulo).^{22, 23}

En analogía a lo observado para el caso de los experimentos de D-QCM mediante el empleo de la elipsometría también se ha realizado un seguimiento del proceso de adsorción de las películas. En este estudio se ha determinado la evolución temporal de los ángulos elipsométricos, Δ y Ψ ,^{24, 25} durante el proceso de adsorción de las capas, un ejemplo de los resultados directos obtenidos de los experimentos se presenta en la Figura 3.2.

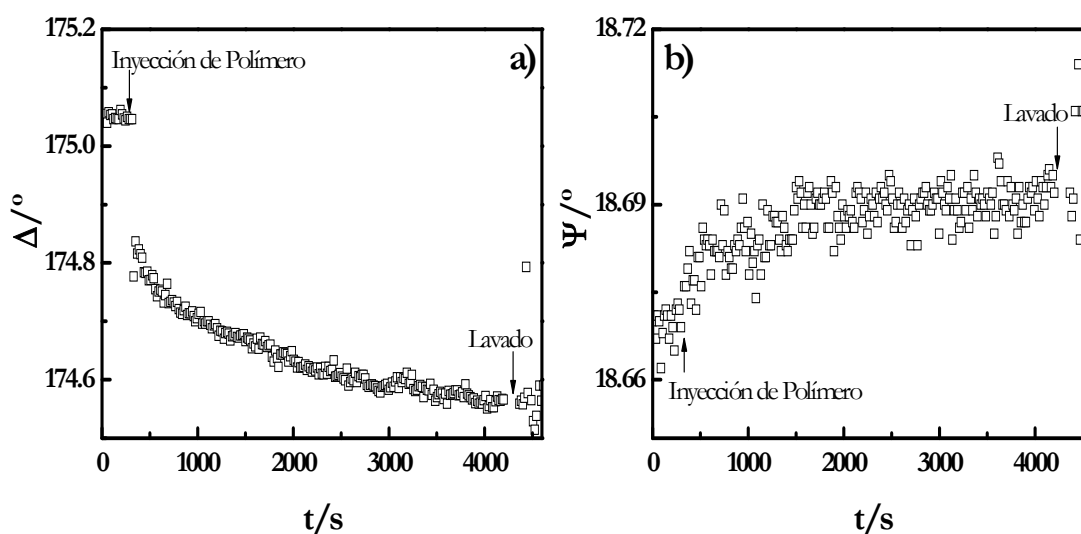


Figura 3.2 Ejemplo de los resultados obtenidos en un experimento de elipsometría para la adsorción de *Merquart 550*, $c=0.4 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ empleando una $c_{\text{NaCl}}=0.1 \text{ M}$. a) Evolución temporal del ángulo elipsométrico Δ . b) Evolución temporal del ángulo elipsométrico Ψ .

Los resultados de la Figura 3.2 indican la adsorción de polímero sobre la superficie, tras la inyección de polímero en la célula de medida, este hecho queda reflejado por la variación experimentada en el valor del ángulo Δ , sin embargo, el ángulo Ψ es muy poco sensible a la adsorción de polímero, puesto que las variaciones en el índice de refracción durante el proceso de adsorción son muy pequeñas (nótese lo expandido de la escala de Ψ). Tras el proceso de lavado, los ángulos elipsométricos no sufren modificación apreciable en su valor, confirmando los resultados obtenidos mediante el empleo de la D-QCM sobre el carácter irreversible del proceso de adsorción de películas poliméricas sobre superficies.

3.2.1 Estudio de la Cinética de Adsorción

El estudio de los procesos de adsorción de las capas de polímeros sobre superficies sólidas es un proceso complejo,²⁶ que generalmente se encuentra dominado por efectos de no equilibrio.²⁷ Habitualmente, se ha tendido a definir los procesos de formación de películas poliméricas sobre superficies como bimodales, con una primera etapa rápida relacionada con el transporte de las cadenas a la superficie, seguida de un reordenamiento lento de las cadenas adsorbidas permitiendo la adsorción de nuevas cadenas. Este tipo de fenomenología se puede modelar siguiendo el mecanismo propuesto por Raposo et al.,²⁸ que está de acuerdo con los modelos teóricos planteados en la bibliografía.^{26, 27} El modelo empleado describe la cantidad de polímero adsorbido, Γ , según,

$$\Gamma = A_1(1 - e^{-t/\tau_1}) + A_2(1 - e^{-t/\tau_2})^n \quad (3.1)$$

donde A_i ($i=1,2$) corresponden a las amplitudes de cada uno de los procesos y τ_i ($i=1,2$) son los tiempos característicos de las etapas de adsorción rápida y lenta, respectivamente. El segundo término tiene en cuenta cualquier proceso de reorganización que pueda ocurrir durante los procesos de adsorción de las cadenas en la interfase; este segundo proceso se ha descrito con un relajación tipo Avrami similar al empleado en estudios de proceso de cristalización de polímeros.^{29, 30} Los datos obtenidos para el conjunto de polímeros estudiados en esta tesis indican, en todos los casos, que n adopta el valor 1, en concordancia con las cinéticas de adsorción de capas poliméricas obtenidas por simulación.²⁶ Este valor de n permite simplificar la ec.(3.1), introduciendo la máxima cantidad de material adsorbida, Γ_∞ , como se muestra a continuación,

$$\Gamma_\infty = A_1 + A_2 \quad (3.2)$$

$$\Gamma = \Gamma_\infty - A_1 e^{-t/\tau_1} - A_2 e^{-t/\tau_2} \quad (3.3)$$

La verificación experimental del modelo de adsorción para capas poliméricas se muestra en la Figura 3.3, que pone de manifiesto que cuando el primer proceso de adsorción satura ($t \gg \tau_1$) ya se ha adsorbido el 60-80% del total del material adsorbido al

final del proceso. Asimismo queda clara la existencia de dos etapas diferenciadas en los procesos de adsorción de capas de polielectrolitos.

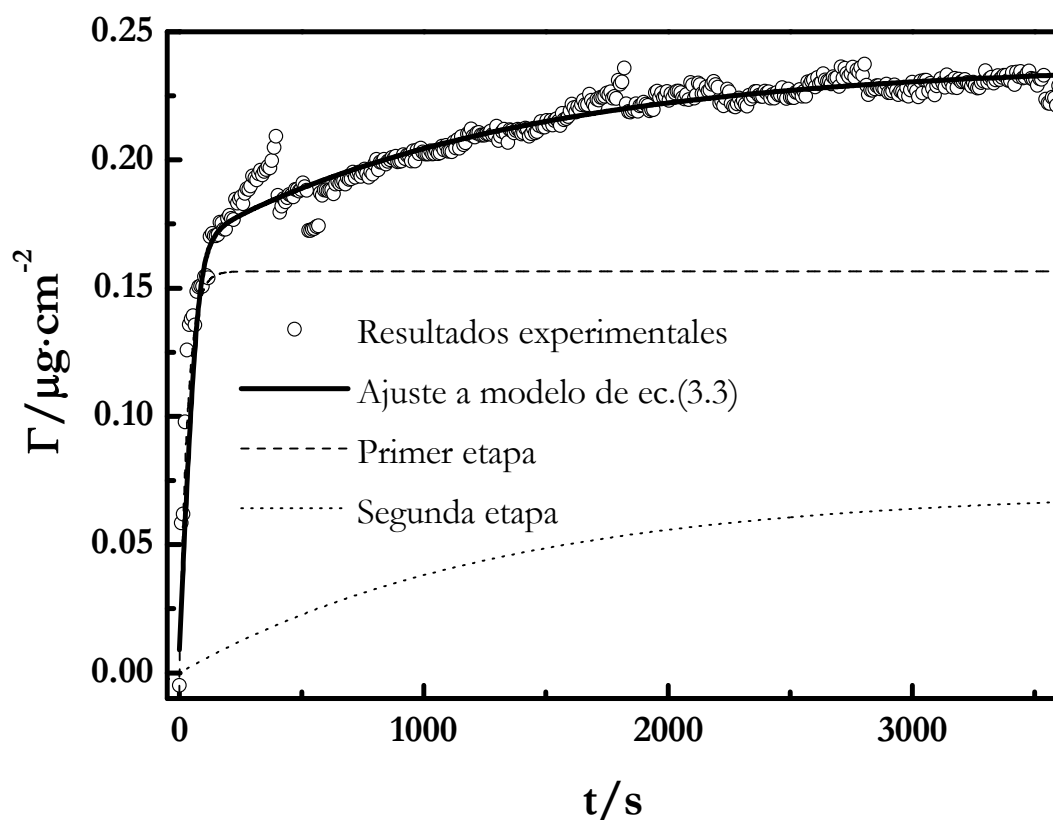


Figura 3.3 Dinámica de adsorción, seguida usando una D-QCM, de una capa de Merquart S3300 construida a una concentración de polímero de $0.4 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ y una concentración de NaCl de 100 mM. La línea sólida da el mejor ajuste a la ec.(3.3). Se muestran las dos componentes del proceso de adsorción de manera independiente: --- (proceso rápido); ... (proceso lento).

Un análisis separado se muestra en la Figura 3.4, esta figura ilustra la validez de la ec.(3.3) para la descripción del comportamiento del proceso de adsorción como un proceso bimodal. En los estudios realizados de adsorción de capas poliméricas se ha encontrado un comportamiento explicable según el modelo anterior, independiente del polímero, la concentración o la fuerza iónica empleada, es decir, el modelo utilizado para explicar la cinética de adsorción es válido para todos los sistemas estudiados.

En el estudio de las cinéticas de adsorción para las distintas familias de polímeros que se presentan a continuación, no se presentará el comportamiento de Γ_{∞} , dejando la discusión de dicho parámetro para más adelante.

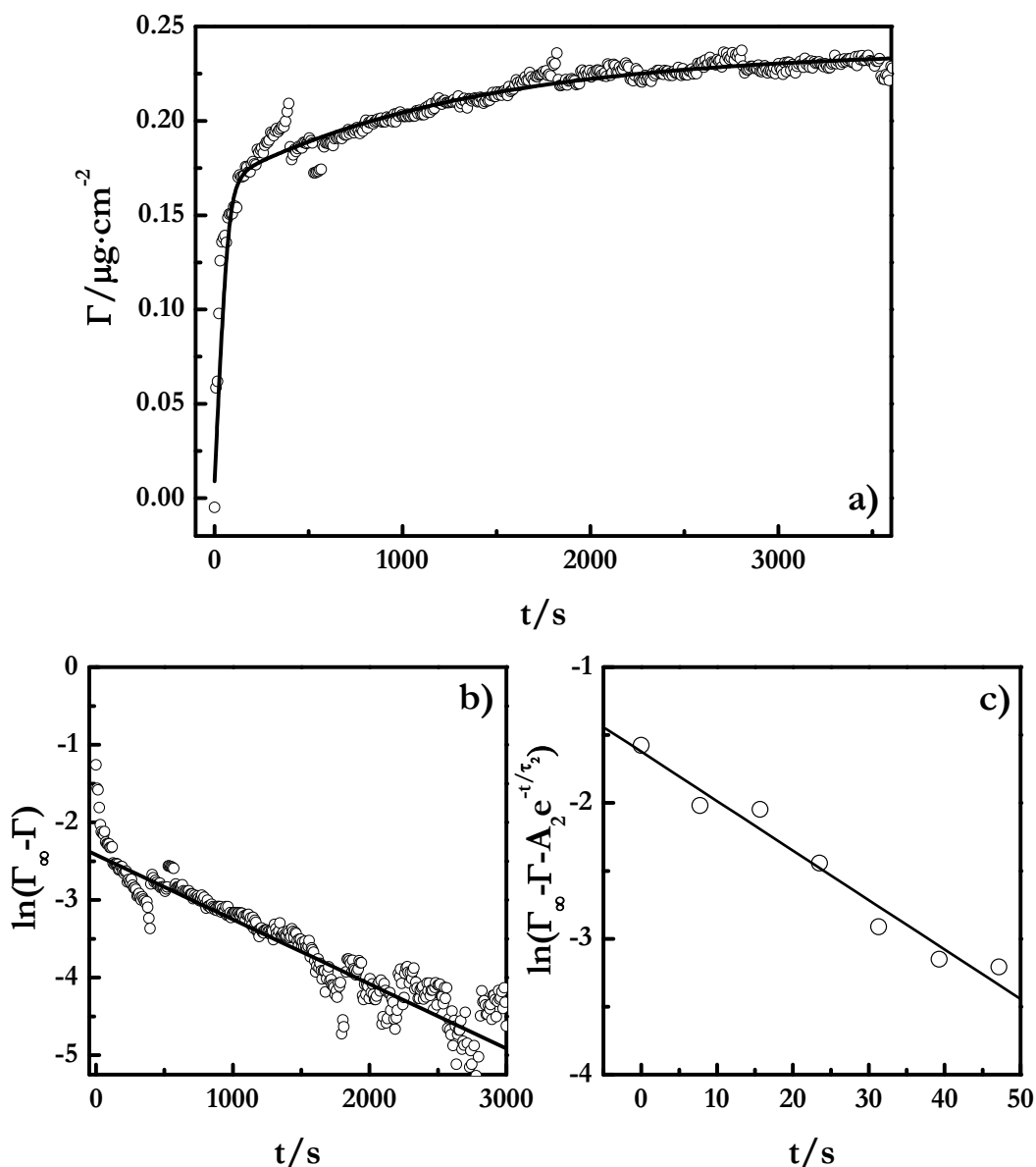


Figura 3.4 Ajuste a dos exponenciales según la ec.(3.3) para una capa de Merquart S3300 construida a una concentración de polímero de $0.4 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ y una concentración de NaCl de 100 mM. a) Ajuste de la concentración superficial a un modelo biexponencial. b) Gráfica del logaritmo $(\Gamma_{\infty} - \Gamma)$ frente al tiempo, donde Γ_{∞} representa la concentración superficial en el equilibrio, a largos tiempos de adsorción el proceso rápido del comienzo es despreciable y se puede encontrar una relación lineal en la representación (ajuste como línea sólida). c) Comportamiento a tiempos cortos del proceso de adsorción, donde la representación de la gráfica $\ln(\Gamma_{\infty} - \Gamma - A_2 e^{-t/\tau_2})$ frente al tiempo dando una línea recta (línea sólida). Los parámetros obtenidos de los datos experimentales son $A_1=0.20\pm0.02 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$, $A_2=0.089\pm0.002 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$, $\tau_1=28\pm5 \text{ s}$ and $\tau_2=1200\pm62 \text{ s}$.

3.2.1.1 Efecto de la densidad de carga: Familia de los *Merquart*

En primer lugar se discutirán los resultados obtenidos para las cinéticas de adsorción de las películas construidas empleando los distintos componentes de la familia de los *Merquart*. En la Tabla III.2 se presentan los resultados obtenidos para las cinéticas de adsorción de los polímeros estudiados.

Tabla III.2 Tiempos característicos, obtenidos mediante el empleo de la D-QCM, para el proceso de adsorción de los distintos polímeros de la familia de los *Merquart*.

Polímero	$c_{\text{polímero}}/\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$	$[\text{NaCl}]/\text{M}$	$A_1/\text{ng}\cdot\text{cm}^{-2}$	τ_1/s	$A_2/\text{ng}\cdot\text{cm}^{-2}$	$10^{-2} \tau_2/\text{s}$
<i>Merquart 100</i>	0.4	---	34.0 ± 0.004	18 ± 3	20 ± 1	53 ± 4
	1.0	---	1 ± 1	24 ± 19	0.30 ± 0.02	2 ± 1
<i>PDADMAC</i>	1.0	---	143 ± 5	19 ± 1	49 ± 1	10 ± 1
	1.0	0.05	96 ± 7	17 ± 3	191 ± 3	6 ± 1
	1.0	0.3	2220 ± 80	30 ± 3	680 ± 40	3 ± 1
<i>Merquart 550</i>	0.4	0.1	1.19 ± 0009	28 ± 4	34 ± 3	11 ± 3
	1.0	---	4 ± 3	29 ± 14	102 ± 6	10 ± 1
<i>Merquart S3300</i>	0.4	0.1	1.84 ± 0.04	31 ± 1	71 ± 1	13 ± 1
	1.0	---	0.3 ± 0.2	22 ± 2	100 ± 3	12 ± 1

Los resultados obtenidos, para la adsorción de las capas poliméricas de la familia de los *Merquart*, muestran la existencia de una dependencia de los procesos de adsorción tanto con la concentración de polímero en disolución como con respecto a la carga de los polímeros, esta dependencia se deduce principalmente del análisis del tiempo de relajación del proceso lento, τ_2 , dado que para el proceso rápido no se observaron diferencias significativas. La no existencia de diferencias significativas para τ_1 radica en el hecho de que este proceso de adsorción para este tipo de polímeros es muy rápido y se encuentra asociado durante el proceso de medida con los efectos de inyección de la muestra en la cámara no pudiéndose determinar de manera clara su comportamiento. El aumento de la concentración de polímero en disolución produce que durante la primera etapa de la adsorción existan un gran número de cadenas que se adsorben a la superficie por un bajo número de puntos de anclajes, debido a la alta competencia que se produce entre dichas cadenas por los puntos de anclaje, esto conduce a que durante el proceso reorganizativo, debido a que las cadenas poliméricas se encuentran ancladas por pocos puntos la reorganización se ve favorecida y por ello es más rápido el proceso reorganizativo que a baja concentración donde el alto número de puntos de anclajes de las cadenas provoca dificultades para la reorganización de la capa adsorbida y por ello es un proceso más lento. Por otro lado, se observa que la adsorción se produce más rápidamente para los polielectrolitos con mayor densidad de carga positiva, como el *Merquart 100* e incluso PDADMAC (análogo en estructura molecular al *Merquart 100*, pero de $M_w \sim 200\text{-}350$ kDa), este hecho puede estar relacionado con la presencia de mayor número de grupos que pueden interactuar electrostáticamente con la superficie, existiendo un alto número de cadenas que se unen por pocos puntos de anclaje a la superficie, a continuación figuran el *Merquart 500* y el *Merquart S3300*. Por otro lado, desde un punto de vista donde solo se

consideren las interacciones entre los grupos cargados que intervienen en la adsorción, se tiene que para el caso del *Merquart 100* la interacción entre el polímero y la superficie se puede definir exclusivamente atractiva (el monómero cargado es positivo), mientras que para el caso del *Merquart S3300* aparece en la estructura de la cadena polimérica un monómero que en su forma disociada presenta carga negativa, pudiendo provocar repulsión con la superficie cargada negativamente y así ralentizar el proceso de adsorción. Los resultados obtenidos conducen a la idea de la existencia de una adsorción en la que las interacciones electrostáticas presentan una gran importancia, todo esto lo confirma la ausencia de adsorción del *Merquart 100* sobre una superficie neutra, tal y como muestra la Figura 3.5, donde se observa la ausencia de variación de frecuencia tras la inyección del polímero en la cámara de medida.

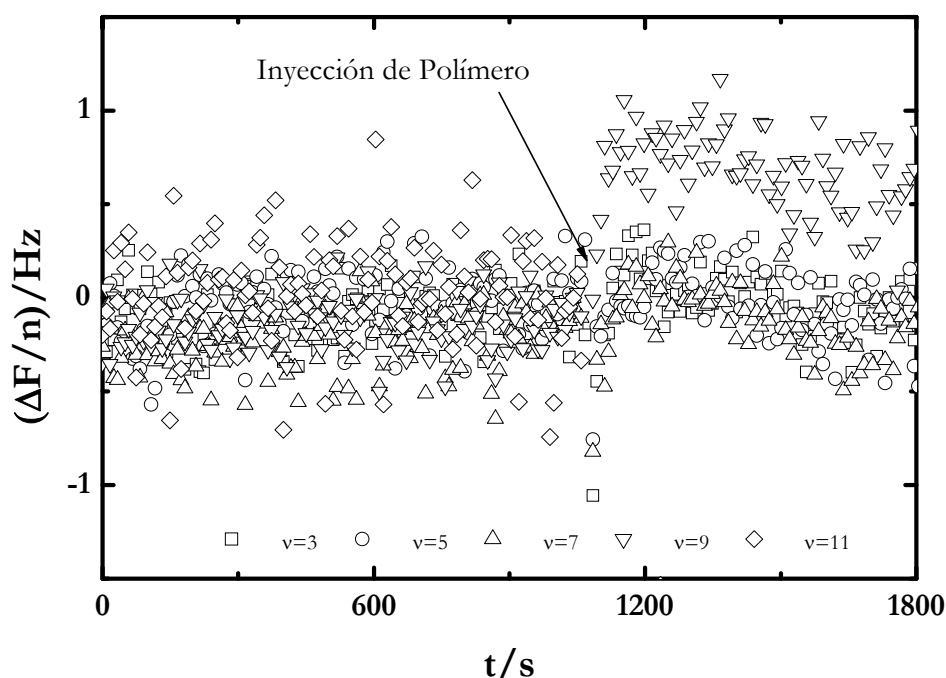


Figura 3.5 Adsorción de *Merquart 100* desde una disolución de concentración $1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ sobre una superficie no cargada, seguida por D-QCM. Nótese que la ausencia de variación en la señal (fluctuaciones del orden del error experimental $\pm 1 \text{ Hz}$) implica la ausencia de adsorción.

Por otro lado, una comparación de los resultados obtenidos para el caso del PDADMAC y del *Merquart 100* (polímeros análogos pero con diferente peso molecular) muestra la influencia del peso molecular en la cinética de adsorción, observándose una adsorción más lenta para caso del PDADMAC. La explicación a este tipo de fenomenología radica en que en el caso del *Merquart 100* la adsorción inicial implica la competencia entre un mayor número de cadenas que en el caso del PDADMAC (para igual concentración total de ambos polímeros en disolución el PDADMAC por su mayor peso molecular presentaría menor número de cadenas en disolución). Lo anterior conduciría a que en el caso del *Merquart 100* la adsorción provoque una capa con un elevado número

de cadenas adsorbidas por pocos puntos, mientras en el PDADMAC la adsorción sería de pocas cadenas por muchos puntos, y esto provoca que de manera análoga para lo explicado en los efectos anteriores la reorganización del PDADMAC sea mucho más lenta.

La Tabla III.3 muestra los resultados experimentales encontrados empleando elipsometría para algunos de los sistemas anteriores. Estos resultados confirman el comportamiento global observado mediante D-QCM.

Tabla III.3 Tiempos característicos, obtenidos mediante el empleo de elipsometría, para el proceso de adsorción de los distintos polímeros de la familia de los *Merquart*.

Polímero	$c_{\text{polímero}}/\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$	$[\text{NaCl}]/\text{M}$	$A_1/10\cdot\text{ng}\cdot\text{cm}^{-2}$	τ_1/s	$A_2/\text{ng}\cdot\text{cm}^{-2}$	$10^{-2} \tau_2/\text{s}$
<i>Merquart 100</i>	1.0	0.1	49 ± 2	29 ± 3	39 ± 1	5.1 ± 3
<i>Merquart 550</i>	0.4	0.1	42 ± 2	28 ± 3	41 ± 1	16 ± 1
<i>Merquart S3300</i>	0.4	0.1	152 ± 3	65 ± 3	130 ± 2	22 ± 2
	1.0	---	93 ± 2	19 ± 1	29 ± 1	22 ± 1

Un último hecho observable para el caso de la adsorción de las monocapas de polímero es el aumento de la velocidad del proceso de adsorción al incrementar la fuerza iónica del medio, como muestran los resultados obtenidos para el PDADMAC adsorbido desde disoluciones de distinta fuerza iónica. Cuando la adsorción se realiza desde disoluciones de elevada fuerza iónica, debido a la baja densidad local de carga que presentan las cadenas estas se adsorben en una conformación altamente ovillada, unidas por pocos puntos de adsorción lo que favorece los procesos reorganizativos posteriores y por ello los procesos son más rápidos.

3.2.1.2 Efecto del Peso molecular: el caso de la PAH

Un parámetro importante en la adsorción de polímeros sobre superficies sólidas es el peso molecular de los polímeros que se adsorben, esta influencia ya se mencionó anteriormente comparando los datos de adsorción de *Merquart 100* y PDADMAC. En este caso se analizan dos muestras de PAH con diferente peso molecular, los resultados se muestran en la Tabla III.4.

Los resultados de la PAH muestran un comportamiento similar al observado en la familia de los *Merquart*, en lo referente a la dependencia de la cinética de adsorción con respecto a la concentración de polímero, reduciéndose el tiempo de adsorción a medida que aumenta la concentración de polímero. Por otro lado, el incremento de la fuerza iónica de las disoluciones provoca una reducción del tiempo de adsorción debido a la reducción del número de anclajes que presentan las cadenas de PAH, favoreciéndose los procesos reorganizativos de las cadenas.

Tabla III.4 Tiempos característicos, obtenidos mediante el empleo de la D-QCM, para la adsorción de PAH de distinto peso molecular.

Polímero	$c_{\text{polímero}}/\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$	$[\text{NaCl}]/\text{mM}$	$A_1/\text{ng}\cdot\text{cm}^{-2}$	τ_1/s	$A_2/\text{ng}\cdot\text{cm}^{-2}$	$10^{-2} \tau_2/\text{s}$
PAH ₁₀₀₀	0.4	---	59±5	26±5	20±1	10±2
	0.4	0.05	190±40	20±5	330±10	7.8±0.4
	0.4	0.1	383±2	10±1	214±4	6.7±0.3
	0.4	0.25	106±6	14±2	21±2	3.4±0.6
	1.0	---	20±20	90±11	250±10	3.7±0.2
PAH ₁₇₀₀₀	0.4	---	100±100	372±6	130±1	52±2
	0.4	0.1	130±40	37±5	40±1	22±9
	1.0	---	550±20	28±2	90±2	20±1

En lo referente al efecto del peso molecular sobre el proceso de adsorción se observa una ralentización del proceso de adsorción por incremento del tamaño de la cadena, este comportamiento es análogo al ya explicado en el apartado 3.2.1.1.

3.2.1.3 Efecto del grado de sustitución: estudio comparativo de Poliaminas

Esta parte del capítulo se centra en un la comparación del efecto de la sustitución en poliaminas, para ello se compara la PAH₁₀₀₀, el PEI y el *Merquart 100*, que corresponden a aminas con distinto grado de sustitución, siendo el grupo cargado una amina primaria, secundaria y una sal de amonio cuaternaria, respectivamente. La Tabla III.5 resume los datos obtenidos.

El comportamiento observado en lo referente a la concentración de polímero en disolución y la fuerza iónica sigue el comportamiento general mostrado en los casos anteriores. Una comparativa de los resultados obtenidos para las diferentes poliaminas muestra que el proceso de adsorción depende del grado de carga que presentan las cadenas poliméricas como consecuencia de su diferente sustitución (Carga: *Merquart 100* > PAH₁₀₀₀ > PEI). Las cinéticas para el caso del PEI son las más lentas, este hecho se explica por la menor carga que presenta este polímero en agua, por lo que existe menor cantidad de grupos en disolución que pueden interactuar con la superficie y por ello los procesos reorganizativos se desarrollan en escalas de tiempo más largas que al aumentar la densidad de carga donde existe un alto número de cargas compitiendo por la superficie y por ello los procesos reorganizativos son más rápidos. De acuerdo a esto el siguiente polímero con las cinéticas más lentas es la PAH y por último el polímero donde el proceso de adsorción es más rápido de la serie de las aminas presentadas es el *Merquart 100* como consecuencia de su mayor densidad de carga en agua. En definitiva, el control del proceso de adsorción de

poliaminas sobre superficies cargadas viene controlado, fundamentalmente, por las interacciones electrostáticas.

Tabla III.5 Tiempos característicos, obtenidos mediante el empleo de la D-QCM, para la adsorción de poliaminas con distinto grado de sustitución.

Polímero	$c_{\text{polímero}}/\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$	[NaCl]/mM	$A_1/\text{ng}\cdot\text{cm}^{-2}$	τ_1/s	$A_2/\text{ng}\cdot\text{cm}^{-2}$	$10^{-2} \tau_2/\text{s}$
PAH ₁₀₀₀	0.4	---	59±5	26±5	20±1	10±2
	0.4	0.1	383±2	10±1	214±4	6.7±0.3
	1.0	---	20±20	90±11	250±10	3.7±0.2
PEI	0.4	---	690±10	532±134	290±10	113±2
	0.4	0.1	100±50	10±5	444±1	24±1
	1.0	---	110±20	32±3	280±10	19±1
Merquart 100	0.4	---	34.0±0.4	18±3	20±1	53±4
	1.0	---	1±1	24±19	0.30±0.02	2±1

En la Tabla III.6 se muestran los tiempos característicos obtenidos para una muestra de PEI mediante elipsometría, observándose una buena concordancia con los obtenidos empleando la D-QCM.

Tabla III.6 Tiempos característicos, obtenidos mediante el empleo de elipsometría, para la adsorción de una muestra de PEI,

Polímero	$c_{\text{polímero}}/\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$	[NaCl]/M	$A_1/\text{ng}\cdot\text{cm}^{-2}$	τ_1/s	$A_2/\text{ng}\cdot\text{cm}^{-2}$	$10^{-2} \tau_2/\text{s}$
PEI	1.0	---	600±200	58±11	9±1	23±3

3.2.1.4 Adsorción de polímeros hidrofílicos sin carga

Esta parte del estudio corresponde al estudio de la adsorción de polímeros sin ningún tipo de carga sobre sustratos con diferente densidad de carga. Para alcanzar las diferentes densidades de cargas, C (C=0 para sustratos sin carga y C=1 cuando se tiene el 100% de tioles cargados), se emplearon mezclas de dos tioles químicamente similares uno con un grupo funcional con carga negativa (sulfonato) y el otro neutro. Los polímeros utilizados para este estudio fueron el PEG y la PVP, mostrándose los resultados obtenidos en la Tabla III.7.

La adsorción sobre sustratos cargados de polímeros sin carga solo se produce por encima de una determinada concentración de polímero en disolución, para los dos ejemplos estudiados esta concentración es de $\sim 0.4 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$. Generalmente la adsorción se produce en estos casos por una interacción atractiva de tipo Van der Waals entre el sustrato y las cadenas poliméricas.⁵ Por otro lado, al añadir sal a las disoluciones se

produce la desaparición de la adsorción, lo que se debe a la adsorción competitiva de los cationes de la sal en los puntos de adsorción de la superficie,⁵ teniendo en todos los casos mayor afinidad a quedar atrapados los cationes de la sal sobre la superficie (interacción electrostática) que el polímero, evitando la posibilidad de adsorción del polímero no cargado,³¹ esto se debe a la competencia que aparece entre las interacciones electrostáticas entre iones y superficie y las interacciones tipo Van der Waals que se producen entre la superficie y las cadenas. La explicación del comportamiento de la adsorción de polímeros neutros sobre superficies cargadas sería análogo al comportamiento que experimentan polímeros cargados en su adsorción sobre superficies con igual carga,⁵ con la excepción de que en este último caso sería preciso incluir la componente de repulsión electrostática en la adsorción de materiales cargados sobre superficies de igual carga.

Tabla III.7 Tiempos característicos, obtenidos mediante el empleo de la D-QCM, para la adsorción de polímeros hidrofílicos sin carga sobre sustratos con diferente densidad de carga.

Polímero	$c_{\text{polímero}}/\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$	C	$A_1/\text{ng}\cdot\text{cm}^{-2}$	τ_1/s	$A_2/\text{ng}\cdot\text{cm}^{-2}$	$10^{-2} \tau_2/\text{s}$
PEG	1.0	0	46±4	70±11	12±4	27±20
	1.0	1	162±3	68±3	290±20	80±1
PVP	1.0	0	220±70	20±1	12±4	4±2
	1.0	0.5	247±6	20±1	70±200	8.9±3
	1.0	1	135±5	43±3	12±3	13±8

Los polímeros hidrofílicos sin carga aquí estudiados presentan una cinética de adsorción que depende fuertemente de la densidad de carga de los sustratos empleados. Para el caso del tiempo del proceso rápido, τ_1 , no se observa dependencia con el tipo de superficie, la explicación a esto radica en que este primer proceso implica la difusión de las cadenas a la superficie, solo estando influenciado por las propiedades de la disolución (iguales en todos los casos). Sin embargo para el caso del tiempo del proceso lento o de reorganización, τ_2 , se observa que el incremento en la densidad de carga de las superficies provoca una ralentización de dicha etapa, la explicación a este hecho se encuentra en la aplicación del concepto de ácido-base a la adsorción de estos polímeros.⁵ Ambos polímeros tienen pares de electrones que pueden compartir, pudiéndose considerar como bases de Lewis, mientras que al aumentar la densidad de carga de las superficies se incrementa también su carácter básico, por lo que la interacción entre polímero y superficie se ve dificultada, siendo esta baja afinidad entre superficie y polímero la posible causa de la ralentización de los procesos reorganizativos, cuanto menos básica es la naturaleza de las superficies las cadenas se anclan en mayor número favoreciendo los procesos reorganizativos. Los datos de la Tabla III.8 confirman esta hipótesis, en dicha tabla se recogen los resultados del proceso de adsorción de PVP realizado en condiciones similares a las anteriores, pero en el que el sustrato de oro recubierto con tiol fue sustituido por

SiO₂. Como se puede observar el proceso es mucho más lento en el caso de la superficie de SiO₂ respecto a la de oro tiolizado, debido a la mayor naturaleza básica de la primera.

Tabla III.8 Tiempos característicos de la adsorción de PVP sobre Sílica, obtenidos mediante el empleo de la D-QCM.

Polímero	$c_{\text{polímero}}/\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$	$A_1/\text{ng}\cdot\text{cm}^{-2}$	τ_1/s	$A_2/\text{ng}\cdot\text{cm}^{-2}$	$10^{-2} \tau_2/\text{s}$
PVP	1.0	290 ± 10	71 ± 3	77 ± 4	40 ± 5

3.2.2 Cantidad de materia adsorbida y contenido en agua de las películas

En esta parte del capítulo se discutirá el análisis de la cantidad de material depositado en las películas adsorbidas (la cantidad de material se representará en forma de espesor), y el contenido de agua de las películas depositadas. La Figura 3.6 representa la evolución temporal del espesor acústico durante las distintas etapas del proceso de adsorción de las películas poliméricas sobre superficies sólidas.

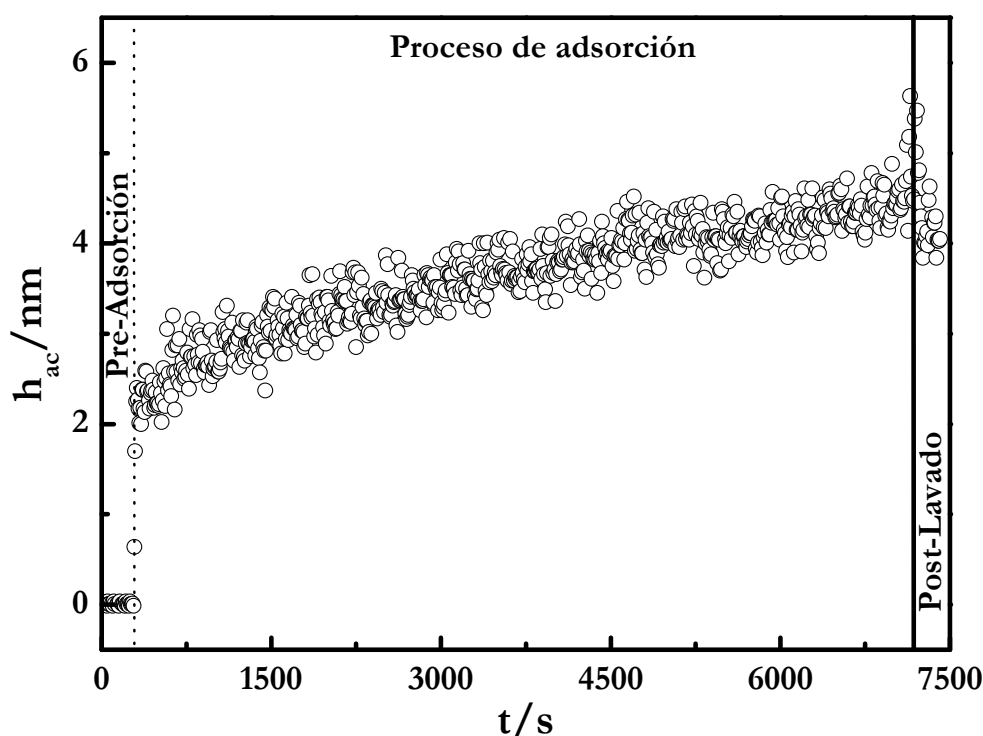


Figura 3.6 Ejemplo de un proceso de adsorción típico de un polímero sobre una superficie sólida, la figura representa la adsorción del Jaguar C13S desde una disolución con $c=0.4 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ y una concentración de NaCl de 100 mM. Las líneas indican: ... Inyección de Polímero y — Lavado.

Para la obtención de los espesores de la películas adsorbidas se han combinado dos técnicas, como son la D-QCM y la elipsometría, ambas técnicas aportan una información que en primera instancia puede considerarse similar, sin embargo, como se verá más adelante ambas técnicas aportan información complementaria. Como se ha dicho, la D-QCM no distingue entre si el material adsorbido es polímero o disolvente (agua) asociado a

las cadenas que se adsorben (espesor acústico, h_{ac}). Sin embargo, en el caso de la elipsometría se determinan variaciones en el índice de refracción de la capa adsorbida, y dado que el agua adsorbida presenta un índice de refracción similar al del medio, no se puede distinguir entre ambas, por tanto la técnica proporciona información de la cantidad de polímero adsorbido independientemente del disolvente (espesor óptico, h_{op}). Esta diferencia entre las dos técnicas se utilizará más adelante para estimar el contenido de agua de las películas depositadas.¹⁸

3.2.2.1 Efecto de la densidad de carga (I): Familia de los *Merquart*

La adsorción de polímeros está estrechamente relacionada con la naturaleza de las cadenas poliméricas, por lo que la densidad de carga de los polímeros debe afectar significativamente a las propiedades de las películas adsorbidas, tanto en lo referente a la cantidad de materia adsorbida como a sus propiedades. La Tabla III.9 refleja la cantidad de material depositado en las películas, dichos valores fueron obtenidos antes y después del proceso de lavado.

Tabla III.9 Cantidad de polímero depositada sobre el sustrato sólido para los diferentes polímeros de la familia de los *Merquart*.

Polímero	$c_{polímero}/mg \cdot mL^{-1}$	[NaCl]/M	Antes del Lavado		Después del Lavado	
			h_{ac}/nm	h_{op}/nm	h_{ac}/nm	h_{op}/nm
<i>Merquart 100</i>	0.4	---	0.4 ± 0.1	---	0.1 ± 0.1	---
	1.0	---	0.6 ± 0.1	---	0.0 ± 0.1	---
<i>PDADMAC</i>	1.0	---	1.6 ± 0.2	---	0.5 ± 0.1	---
	1.0	0.05	2.0 ± 0.2	0.3 ± 0.1	2.0 ± 0.2	0.3 ± 0.1
	1.0	0.1	3.0 ± 0.3	0.7 ± 0.1	3.0 ± 0.3	0.7 ± 0.1
	1.0	0.5	7.4 ± 0.7	2.5 ± 0.3	7.4 ± 0.7	2.5 ± 0.3
<i>Merquart 550</i>	0.4	0.1	1.2 ± 0.1	0.6 ± 0.1	1.0 ± 0.1	0.6 ± 0.1
	1.0	---	1.7 ± 0.2	---	1.5 ± 0.2	---
<i>Merquart S3300</i>	0.4	---	3.0 ± 0.3	1.1 ± 0.1	2.7 ± 0.3	1.0 ± 0.1
	0.4	0.1	2.4 ± 0.2	2.2 ± 0.2	2.9 ± 0.3	2.0 ± 0.2
	1.0	---	---	1.2 ± 0.1	---	1.3 ± 0.1

Los resultados obtenidos para la cantidad de polímero adsorbido sobre la superficie sólida muestran dependencia con el tipo de cadena, la concentración de polímero, la fuerza iónica y el peso molecular. Junto a esto se observa la irreversibilidad de la adsorción en la mayoría de los casos estudiados.⁵ Un aspecto interesante, es el hecho de que los experimentos de elipsometría siempre dan un valor de espesor inferior al obtenido por D-

QCM. Como se comentó anteriormente, esto se debe a que la técnica D-QCM proporciona información de la masa total (polímero + disolvente), mientras que la elipsometría solo es sensible al contenido de polímero.

En cuanto al efecto del tipo de polímero, la adsorción de cadenas de *Merquat 100* es la que conduce a la adsorción de las películas más finas, de acuerdo con el efecto de la repulsión electrostática existente entre los monómeros, que conduce a que las cadenas se dispongan en una conformación extendida sobre la superficie. Por el contrario, el *Merquat 550* y del *Merquat S3300*, con menor densidad de carga, dan lugar a espesores mayores. Entre estos dos últimos la adsorción del *Merquat S3300* conduce a películas con mayor cantidad depositada que en el caso del *Merquat 550*. Microscópicamente se puede pensar que los grupos no cargados (*Merquat 550*) o con carga negativa (*Merquat S3300*) tiene menor afinidad por la superficie (repulsión en el caso de cargas negativas) dando lugar a la formación de bucles orientados hacia la disolución. La Figura 3.7 muestra un esquema de la adsorción de las distintas cadenas en función de su naturaleza.



Figura 3.7 Representación esquemática del modelo de adsorción de los distintos polímeros de la familia de los *Merquat*.

Otra observación interesante es el incremento de la cantidad adsorbida al aumentar el peso molecular, para ello es necesario comparar el *Merquat 100* con el PDADMAC. Por otro lado, el aumento en la concentración de polímero incrementa la cantidad adsorbida en las películas, más allá de la explicación de esta dependencia en términos de la ley de acción de masas, si la superficie, independientemente de la concentración de polímero, está saturada de monómeros el aumento en la cantidad adsorbida solo puede explicarse como consecuencia de un aumento de desorden conformacional de las cadenas que lleva a que una parte de estas estén solo parcialmente unidas a la superficie, con trozos de cadenas inmersas en la disolución, dando lugar a un aumento de la cantidad adsorbida,³² este efecto se ilustra en la Figura 3.8.



Figura 3.8 Representación esquemática de los efectos de la concentración sobre la adsorción de las cadenas poliméricas.

Por último, el incremento de la fuerza iónica provoca un aumento de la cantidad adsorbida, este hecho se debe a que se produce un apantallamiento de las interacciones electrostáticas intramoleculares entre los grupos cargados, conduciendo a que los polímeros pasen de una conformación donde las cadenas se encuentran estiradas a otra donde se encuentran ovilladas. El apantallamiento de las interacciones es mayor al aumentar la fuerza iónica de la disolución polimérica. La Figura 3.9 muestra la variación con la fuerza iónica de la cantidad adsorbida.

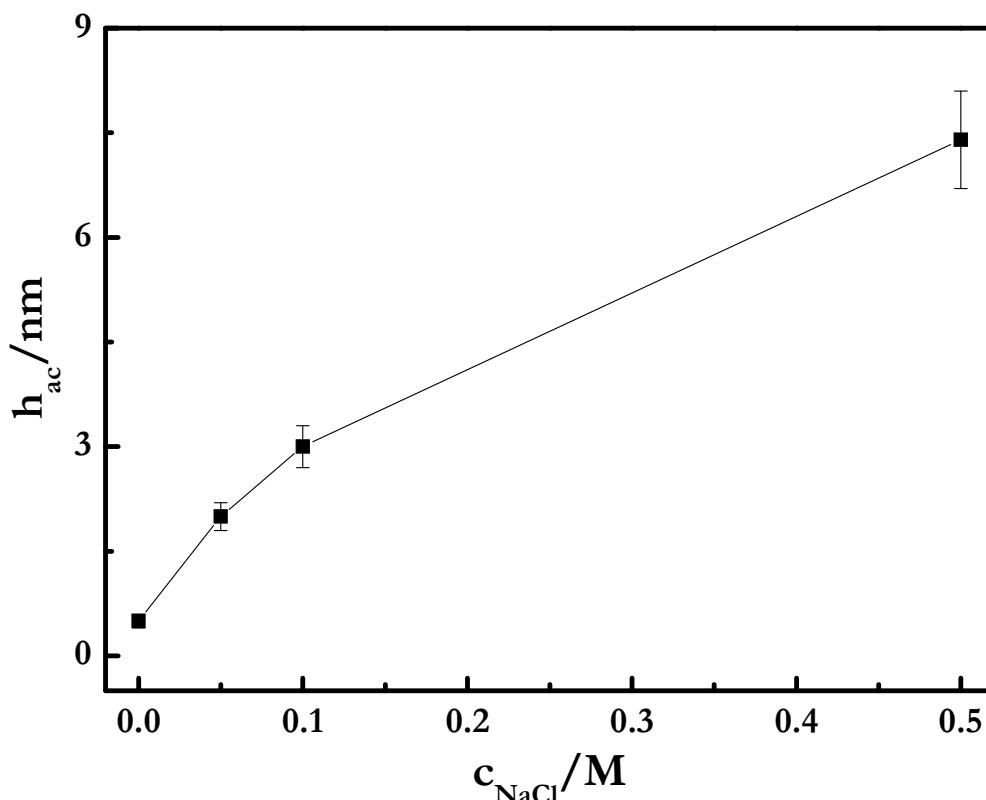


Figura 3.9 Efecto de la fuerza iónica sobre el espesor acústico de las capas de PDADMAC. La línea es una guía para los ojos.

Haciendo uso de la diferente información aportada por los experimentos de D-QCM y elipsometría, es posible mediante comparación de los datos obtenidos por ambas técnicas realizar una estimación de la cantidad de agua que presentan las películas adsorbidas. Para realizar la estimación se utilizó el método de Vörös,¹⁸ que posteriormente fue extendido al caso de multicapas por Halthur et al.³³ El método planteado por Vörös está basado en la diferente sensibilidad de las técnicas, D-QCM y elipsometría, para el estudio de la adsorción, una representación esquemática de este hecho se muestra en la Figura 3.10.

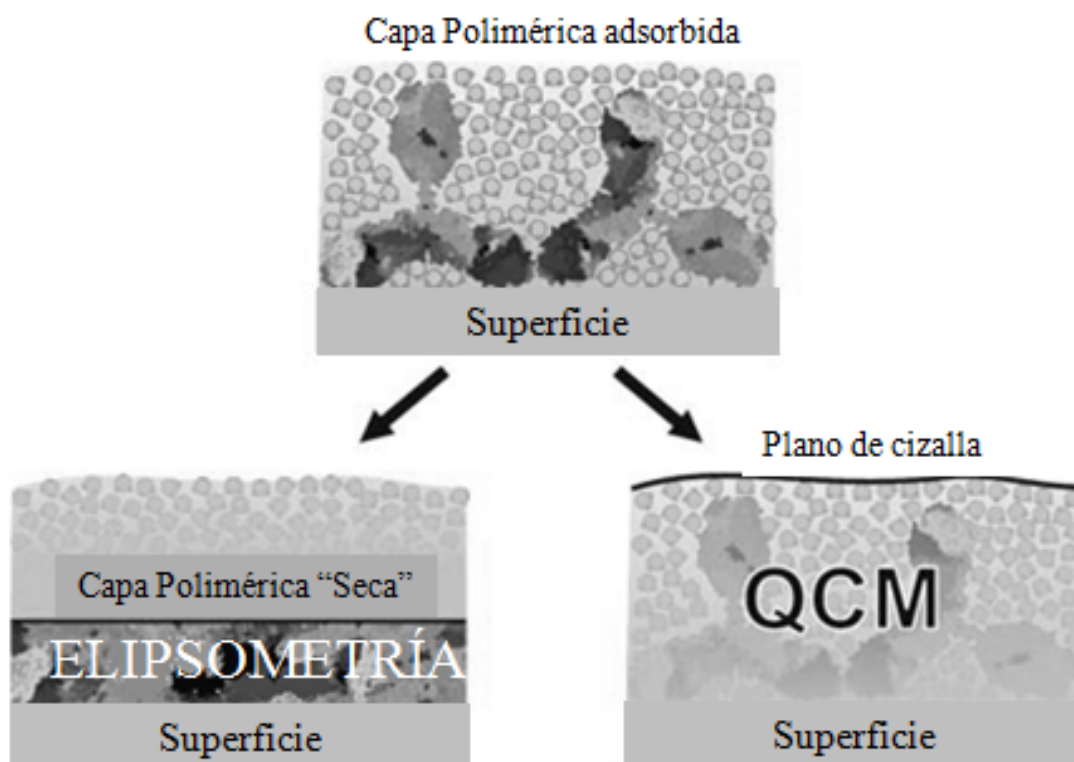


Figura 3.10 Esquema del distinto nivel de detección que presentan las técnicas ópticas (elipsometría) y acústica (D-QCM), adaptado de referencia 18. La parte superior de la figura muestra la estructura real de una capa polimérica donde las cadenas adsorbidas sobre la superficie sólido se encuentran hinchadas por efecto de la hidratación. En la parte inferior se muestra el nivel en el que se produce la detección por las técnicas empleadas, en el caso de la elipsometría como es una técnica sensible a variaciones de índice de refracción, durante el proceso de adsorción solo se detectaría la componente de la película debida al polímero dado que el agua asociado a las cadenas presentaría un índice de refracción similar al que tiene el medio, mientras que en el caso de la QCM lo que se mide es la propagación de la onda de cizalla no distinguiendo entre si lo que se encuentra en el camino de propagación es polímero o agua.

Como muestra la Figura 3.10, la elipsometría solo detecta la película que se adsorbe sobre el sustrato, sin embargo, en el caso de la D-QCM se detecta todo el material que se desplaza durante el movimiento de cizalla del cristal, lo que implica que la medida incluye tanto el polímero adsorbido como el agua que lo rodea. Esto permite definir el contenido en agua, X_w , según la siguiente expresión,

$$X_w = \frac{h_{ac} - h_{op}}{h_{ac}} \quad (3.4)$$

donde h_{ac} y h_{op} son los espesores acústico y óptico respectivamente. La Tabla III.10 muestra los resultados para los polímeros de la familia de los *Merquart*.

Los resultados del contenido en agua de las películas depositadas muestran valores elevados, lo que se justifica con la forma en la que se produce la adsorción de las cadenas poliméricas sobre la superficie. Debido a la repulsión que se produce entre las cadenas de

polielectrolitos de igual carga la adsorción de las cadenas se produce en forma de pequeñas islas distribuidas por toda la superficie,^{9, 34, 35} lo que hace que la película adsorbida presente un alto contenido en agua. La Figura 3.11 muestra el esquema de este tipo de adsorción.

Tabla III.9 Contenido en agua de las películas depositada sobre un sustrato sólido para los diferentes polímeros de la familia de los *Merquart*.

Polímero	$c_{\text{polímero}}/\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$	$[\text{NaCl}]/\text{M}$	X_w (antes del lavado)	X_w (después del lavado)
PDADMAC	1.0	0.05	0.8 ± 0.2	0.8 ± 0.2
	1.0	0.1	0.8 ± 0.2	0.8 ± 0.2
	1.0	0.5	0.7 ± 0.2	0.7 ± 0.2
<i>Merquart 550</i>	0.4	0.1	0.5 ± 0.1	0.4 ± 0.1
<i>Merquart S3300</i>	0.4	---	0.6 ± 0.2	0.6 ± 0.2
	0.4	0.1	0.1 ± 0.2	0.3 ± 0.3

Las imágenes obtenidas mediante AFM que se muestran en la Figura 3.12 corroboran la visión mostrada en la Figura 3.11. Las imágenes de AFM muestran en ambos casos la formación de pequeñas islas distribuidas por toda la superficie, para el caso del PDADMAC aparecen islas de mayor tamaño que estaría en concordancia con un mayor tamaño de las cadenas poliméricas.

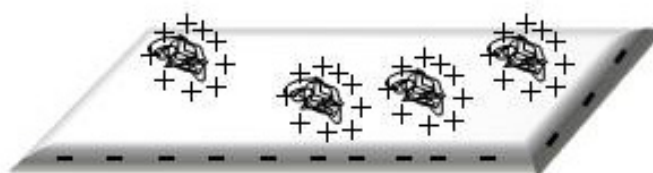


Figura 3.11 Esquema de la estructura superficial de una capa adsorbida.

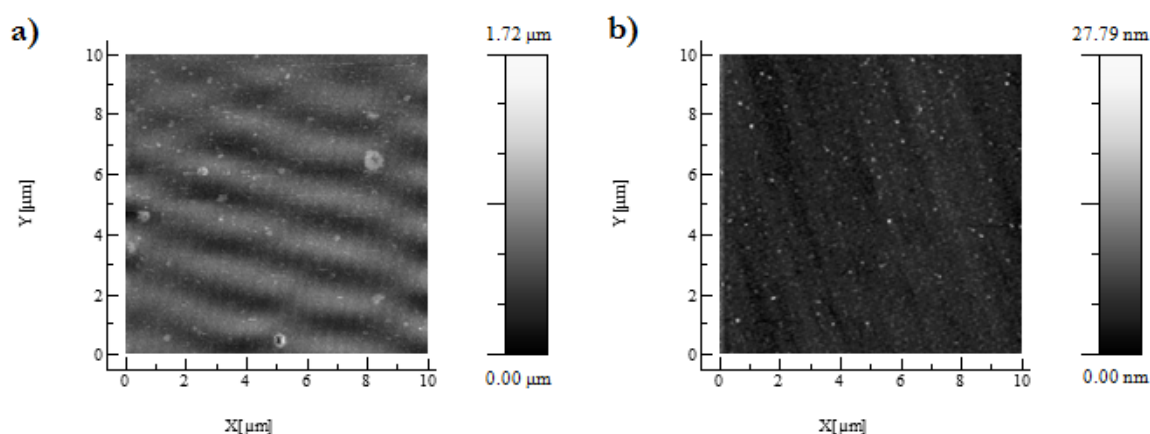


Figura 3.12 Imágenes de AFM ($10\times 10\ \mu\text{m}^2$) en modo *Tapping* (vista superior) de dos películas poliméricas depositadas sobre un electrodo de QCM funcionalizado con tiol cargado, usando disoluciones con una concentración de $1\ \text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ y $c_{\text{NaCl}}=100\ \text{mM}$. a) PDADMAC. b) *Merquart 100*.

3.2.2.2 Efecto de la densidad de carga (II): Jaguar C13S y JR400

Esta parte del capítulo analiza el efecto de la carga en la cadena sobre la cantidad de material adsorbida, para dos polisacáridos derivados de la celulosa (Jaguar C13S y JR400). En la Tabla III.10 se presentan los resultados obtenidos para la cantidad de material adsorbida en las capas depositadas. La cantidad adsorbida no muestra dependencia con la densidad de carga de las cadenas, lo que se explica considerando la diferente arquitectura molecular de los polímeros, ambas cadenas tienen una rigidez similar.

Tabla III.10 Cantidad de polímero depositada sobre el sustrato sólido para Jaguar C13S y JR400

Polímero	$c_{\text{polímero}}/\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$	[NaCl]/M	Antes del Lavado		Después del Lavado	
			h_{ac}/nm	h_{op}/nm	h_{ac}/nm	h_{op}/nm
Jaguar C13S	0.4	---	---	0.3 ± 0.1	---	0.3 ± 0.1
	0.4	0.1	4.3 ± 0.4	0.7 ± 0.1	4.1 ± 0.4	0.5 ± 0.1
	1.0	---	2.3 ± 0.2	1.0 ± 0.1	2.0 ± 0.2	1.1 ± 0.1
JR400	0.4	---	1.9 ± 0.2	---	1.2 ± 0.1	---
	0.4	0.1	4.8 ± 0.5	0.5 ± 0.1	3.8 ± 0.4	0.5 ± 0.1
	1.0	---	2.7 ± 0.3	0.4 ± 0.1	1.6 ± 0.2	0.4 ± 0.1

Con respecto al efecto de la fuerza iónica y la concentración de polímero en disolución se pueden realizar los mismos comentarios que en el caso de la familia de los *Merquart*. Cuando se comparan las adsorciones sobre un sustrato de oro tiolizado y otro de SiO_2 , se observa que la variación del tipo de sustrato utilizado no afecta a la cantidad adsorbida en el caso del JR400, lo que lleva a la existencia de una interacción a nivel de superficie. Esto a su vez sirve como método de validación de los cálculos del contenido en agua por comparación de los datos de elipsometría y D-QCM. Los resultados se muestran en la Tabla III.11.

Tabla III.11 Cantidad de JR400 depositada desde una disolución de concentración $1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, determinada por D-QCM, sobre un sustrato de oro tiolizado y otro de SiO_2 .

Polímero	$c_{\text{polímero}}/\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$	Sustrato	Antes del Lavado	Después del Lavado
			h_{ac}/nm	h_{ac}/nm
JR400	1.0	Au+tiol	2.7 ± 0.3	1.6 ± 0.2
	1.0	Sílica	2.5 ± 0.3	1.6 ± 0.2

Otro parámetro importante en el proceso de adsorción es la densidad de carga del sustrato, C. En la Figura 3.13 se muestran los resultados del efecto de la densidad de carga sobre la adsorción del JR400.

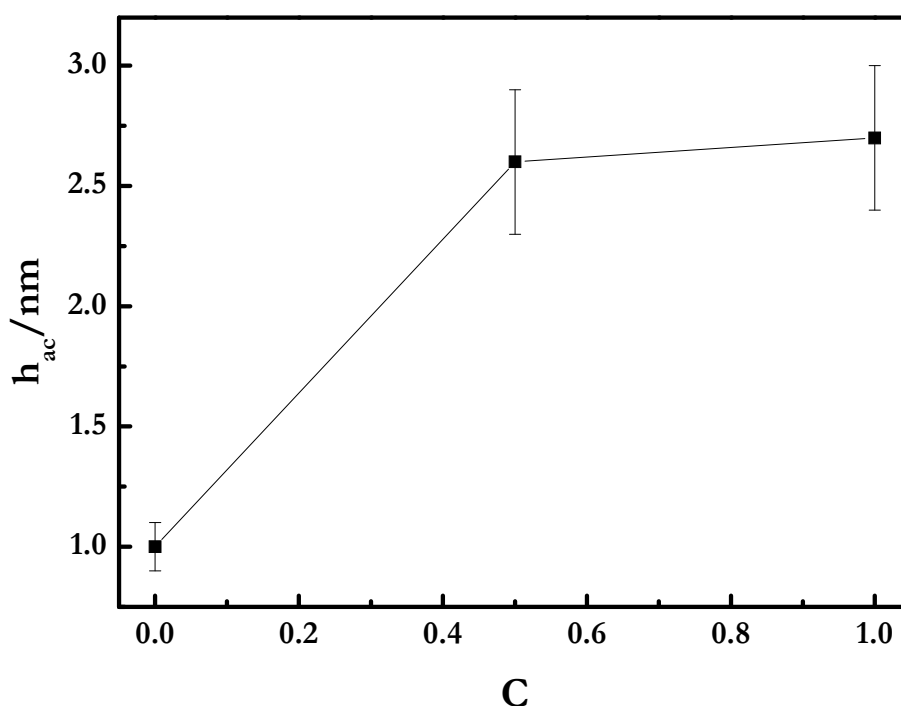


Figura 3.13 Efecto de la densidad de carga sobre el sustrato en la adsorción de JR400 desde disoluciones de concentración $1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$. La línea es una guía para los ojos.

Los datos mostrados en la Figura 3.13 muestran la gran importancia que presenta la interacción electrostática en el proceso de adsorción del JR400, sin embargo, la posibilidad de adsorber dicho polímero sobre un sustrato hidrofóbico y sin carga, sugiere la existencia de otro tipo de interacciones en el proceso de adsorción del JR400.

La Tabla III.12 recoge las estimaciones de contenido de agua de las películas, estos resultados parecen estar de acuerdo con el esquema de adsorción de la Figura 3.10.

Tabla III.12 Contenido en agua de las películas depositada sobre un sustrato sólido para Jaguar C13S y JR400.

Polímero	$c_{\text{polímero}}/\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$	[NaCl]/M	X_w (antes del lavado)	X_w (después del lavado)
Jaguar C13S	0.4	0.1	0.8 ± 0.2	0.9 ± 0.2
	1.0	---	0.6 ± 0.1	0.5 ± 0.1
JR400	0.4	0.1	0.9 ± 0.3	0.9 ± 0.2
	1.0	---	0.9 ± 0.2	0.8 ± 0.2

3.2.2.3 Efecto del Peso molecular: el caso de la PAH

La Tabla III.13 muestra los valores referentes a la cantidad de material adsorbido para las dos muestras de PAH de diferente peso molecular. Los resultados experimentales recogidos en la Tabla III.13, muestran una dependencia de la adsorción con respecto a la

concentración de polímero similar a la previamente observada para los dos sistemas anteriores.

Tabla III.13 Cantidad de polímero depositada sobre el sustrato sólido para las dos muestras de PAH de diferente peso molecular.

Polímero	$c_{\text{polímero}}/\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$	[NaCl]/M	h_{ac}/nm	h_{ac}/nm
			(antes del lavado)	(después del lavado)
PAH ₁₀₀₀	0.4	---	0.5±0.1	0.5±0.1
	0.4	0.05	3.5±0.4	3.0±0.3
	0.4	0.1	5.2±0.5	3.4±0.3
	0.4	0.25	1.0±0.1	0.9±0.1
	1.0	---	2.6±0.3	3.3±0.3
PAH ₁₇₀₀₀	1.0	---	3.2±0.3	3.1±0.3

La influencia de la fuerza iónica de las disoluciones sobre la adsorción de PAH₁₀₀₀ es la que cabía esperar: al aumentar la fuerza iónica se produce un aumento del espesor de las películas de polielectrolitos depositadas; sin embargo, a un determinado valor de fuerza iónica se puede invertir este proceso y producir una reducción del espesor. Este tipo de comportamiento, que se muestra en la Figura 3.14, se ha observado en diversos sistemas con polielectrolitos.³⁶

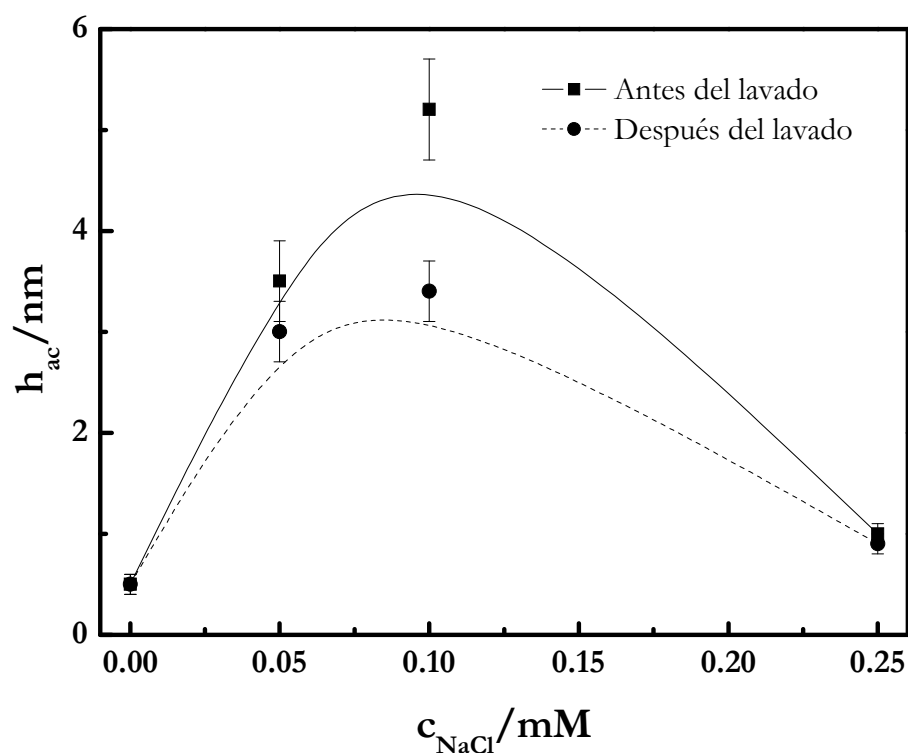


Figura 3.14 Efecto de la fuerza iónica en la adsorción del PAH₁₀₀₀. Las líneas son guías para los ojos.

El incremento inicial que se observa en la adsorción del PAH₁₀₀₀ como consecuencia de la fuerza iónica, se explica por la transición conformacional del polímero desde una conformación estirada (baja fuerza iónica) a una conformación ovillada (alta fuerza iónica), que tiene lugar como consecuencia del apantallamiento de las interacciones repulsiva entre grupos cargados. Sin embargo, al incrementar mucho la fuerza iónica puede producirse un fenómeno de hidrofobización del polímero,³⁶ reduciéndose la carga superficial disponible para la adsorción y esto es lo que provoca la reducción de la cantidad de material depositada que se observa a alta fuerza iónica.

La Figura 3.15 muestra que el comportamiento de la adsorción de una capa de PAH₁₇₀₀₀ es similar a lo anteriormente mostrado para el caso de los otros polímeros, adsorbiéndose en forma de islas distribuidas por la superficie del sustrato.

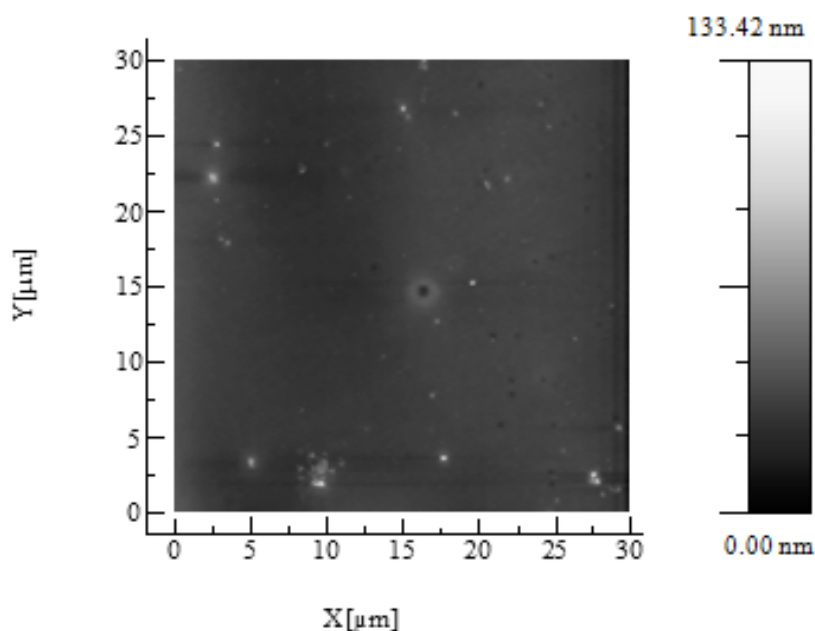


Figura 3.15 Imagen de AFM (30x30 μm²) en modo *Tapping* (vista superior) de una película de PAH₁₇₀₀₀ depositadas desde una disolución de concentración de 1 mg·mL⁻¹.

3.2.2.4 Adsorción de polímeros hidrofílicos sin carga

En este caso se analizará el efecto de la densidad de carga de los sustratos, C, sobre la adsorción de polímeros no cargados, los resultados se muestran en la Figura 3.16.

La cantidad adsorbida depende de la densidad de carga de las superficies, incrementándose a medida que ésta aumenta. La explicación a este comportamiento viene dada de nuevo por la naturaleza ácido-base de la interacción entre el polímero y el sustrato, como se comentó en las cinéticas de adsorción de estos sistemas.⁵ Al incrementarse la densidad de carga la afinidad del material por la superficie es menor lo que conduce a que la adsorción se produzca con una conformación en la que existen mayor número de bucles hacia la disolución respecto al caso de sustratos donde la densidad de

carga es baja, y esto es lo que conduce a la formación de películas con mayor cantidad de material depositada.

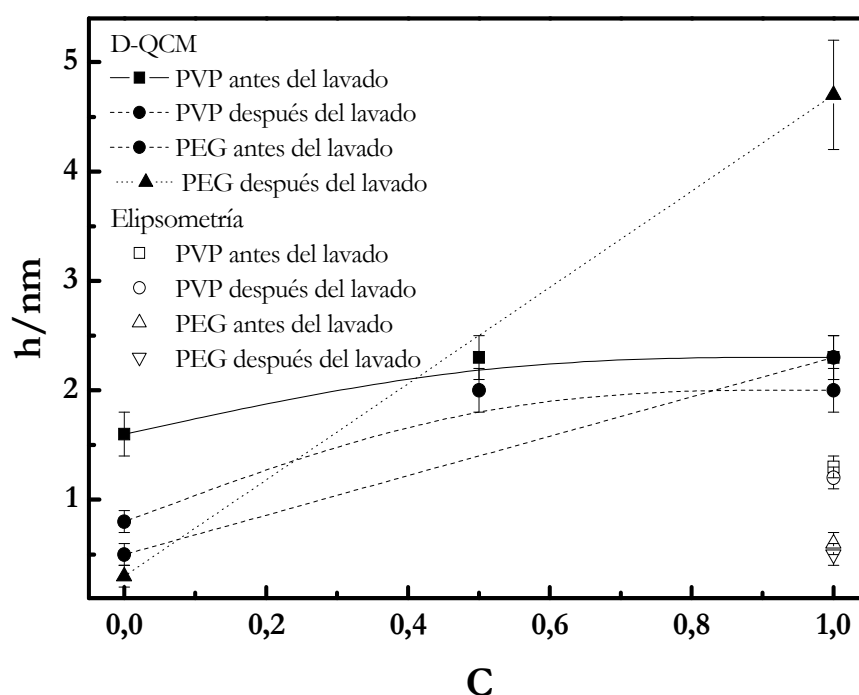


Figura 3.16 Efecto de la densidad de carga del sustrato, C (porcentaje de tiol cargado en la superficie) sobre la adsorción de polímeros hidrofílicos sin carga desde disoluciones de concentración $1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, en el caso de la elipsometría solo se muestra un punto como consecuencia del empleo de Si como sustrato. Para el caso de la D-QCM se muestran resultados de h_{ac} las líneas son guías para los ojos.

Es posible calcular el contenido en agua de las películas para ambos polímeros, los valores se muestran en la Tabla III.14.

Tabla III.14 Contenido en agua de películas de PVP y PEG depositadas desde disoluciones de una concentración de $1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$.

Polímero	X_w (antes del lavado)	X_w (después del lavado)
PEG	0.8 ± 0.2	0.9 ± 0.2
PVP	0.4 ± 0.2	0.4 ± 0.2

Los contenidos en agua de las películas muestran la formación de recubrimientos más densos en el caso de la PVP que en el caso del PEG, este hecho se produce como consecuencia del menor carácter básico del PVP respecto al PEG.

3.2.3 Propiedades Mecánicas

Mediante el análisis de los resultados obtenidos por el empleo de la D-QCM, es posible obtener información del comportamiento mecánico de las películas depositadas en forma de las componentes del módulo complejo de cizalla, G' (parte real) y G'' (parte imaginaria).²⁰

3.2.3.1 Efecto de la densidad de carga (I): Familia de los *Merquart*

La Tabla III.15 muestra los valores de G' y G'' para los distintos componentes de la familia de los *Merquart*.

Tabla III.15 Valores de G' y G'' para los distintos polímeros de la familia de los *Merquart*, depositados desde disoluciones sin sal.

Polímero	$c=0.4 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$		$c=1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$	
	G'/MPa	G''/MPa	G'/MPa	G''/MPa
	(± 0.2)	(± 0.3)	(± 0.2)	(± 0.3)
<i>Merquart 100</i>	-0.1	-0.1	0.0	0.0
PDADMAC	---	---	0.5	0.2
<i>Merquart 550</i>	0.4	0.2	0.7	0.0
<i>Merquart S3300</i>	0.6	0.5	0.3	0.7

Los resultados en todos los casos presentan valores en el rango de los MPa que corresponde al típico comportamiento de polímeros plastificados, como consecuencia de la gran cantidad de agua asociada a las películas.³⁷ La Figura 3.17 muestra el comportamiento observado en función del espesor de las películas para los distintos polímeros de la familia de los *Merquart*.

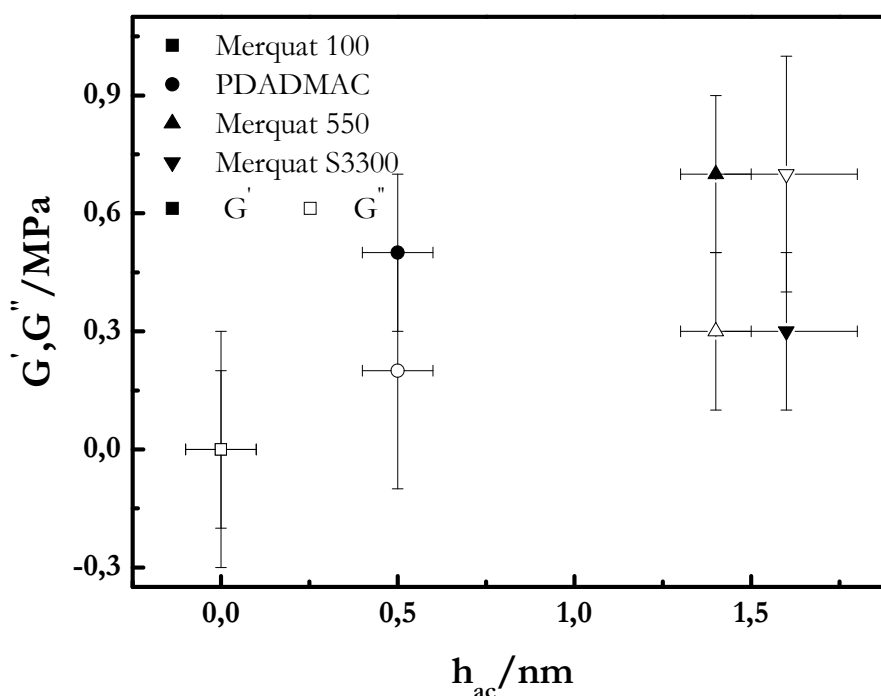


Figura 3.17 Representación de G' y G'' frente a h_{ac} para películas de diferentes polímeros de la familia de los *Merquart* depositadas desde disoluciones de concentración $1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, con los distintos símbolos se muestran los diferentes polímeros y con los distintos rellenos de símbolo los distintos parámetros (G' y G'').

Las variaciones observadas en los valores de G' y G'' con respecto al tipo de cadena se corresponden con las variaciones de espesor que existen en esta familia de polímeros. Produciéndose un aumento en G'' a medida que aumenta el número de lazos y colas hacia la disolución que presentan las cadenas poliméricas adsorbidas. Simultáneamente también se observa un incremento de G' , pudiéndose decir en todos los casos que las películas poliméricas presentan un comportamiento tipo gel con $G' \sim G''$.³⁷

3.2.3.2 Efecto de la densidad de carga (II): Jaguar C13S y JR400

Los resultados de G' y G'' obtenidos para la adsorción de ambos polímeros en distintas condiciones se muestran en la Figura 3.18.

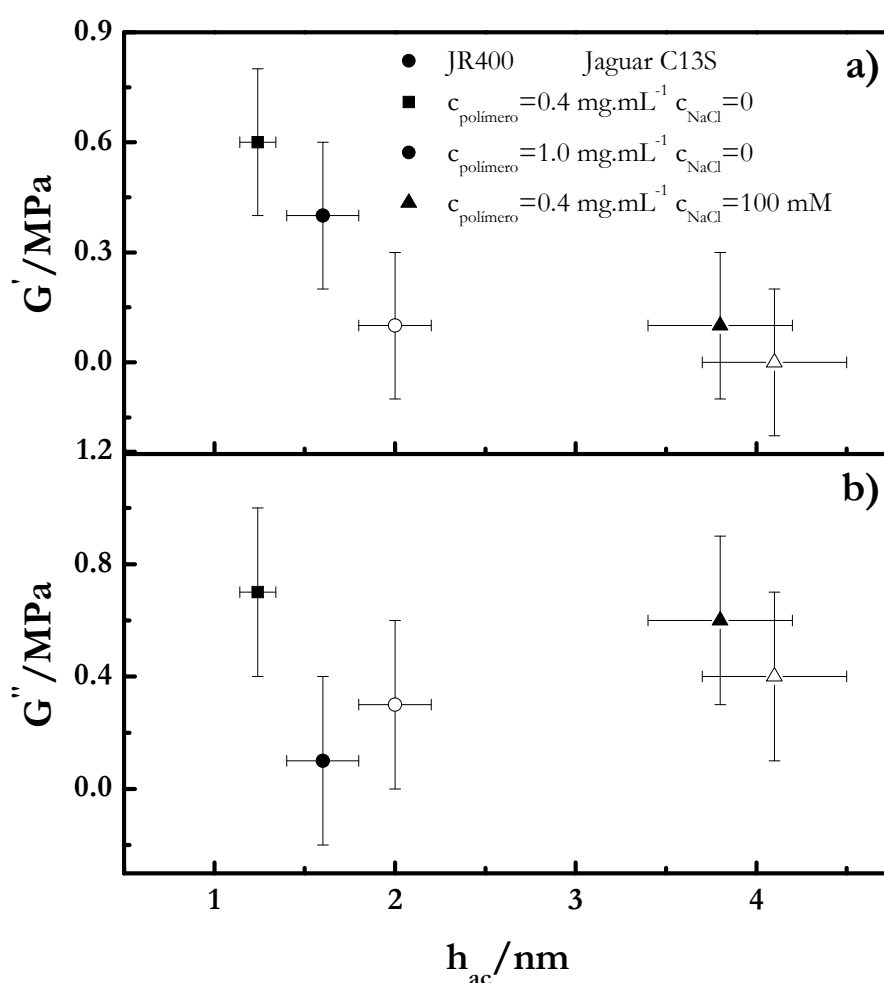


Figura 3.18 Representación de las propiedades mecánicas (G' y G'') frente a h_{ac} para películas de Jaguar C13S y JR400, depositadas desde disoluciones de distintas condiciones. a) G' . b) G'' . En ambas gráficas: con distintos símbolos se muestran las diferentes condiciones utilizadas para la adsorción de un mismo polímero y con los distintos rellenos de símbolo los distintos polímeros.

El comportamiento mecánico de las capas tanto de Jaguar C13S como de JR400 es similar en las diferentes condiciones empleadas para la adsorción, produciéndose un incremento del carácter viscoso de las películas a medida que aumenta el espesor de las

películas, lo que se correlaciona con un mayor contenido en agua de las capas depositadas. Este comportamiento se podría explicar debido a que la cantidad de lazos y bucles que aparecen en las cadenas poliméricas adsorbidas hacia la disolución es más elevada. Sin embargo, este comportamiento no es excesivamente acusado debido a la alta rigidez que presentan las cadenas poliméricas utilizadas.

3.2.3.3 Efecto del Peso molecular: el caso de la PAH

La variación en el tamaño de las cadenas provoca variaciones en las propiedades mecánicas de las películas depositadas, la Figura 3.19 muestra los resultados obtenidos en las dos muestras estudiadas de PAH en diferentes condiciones.

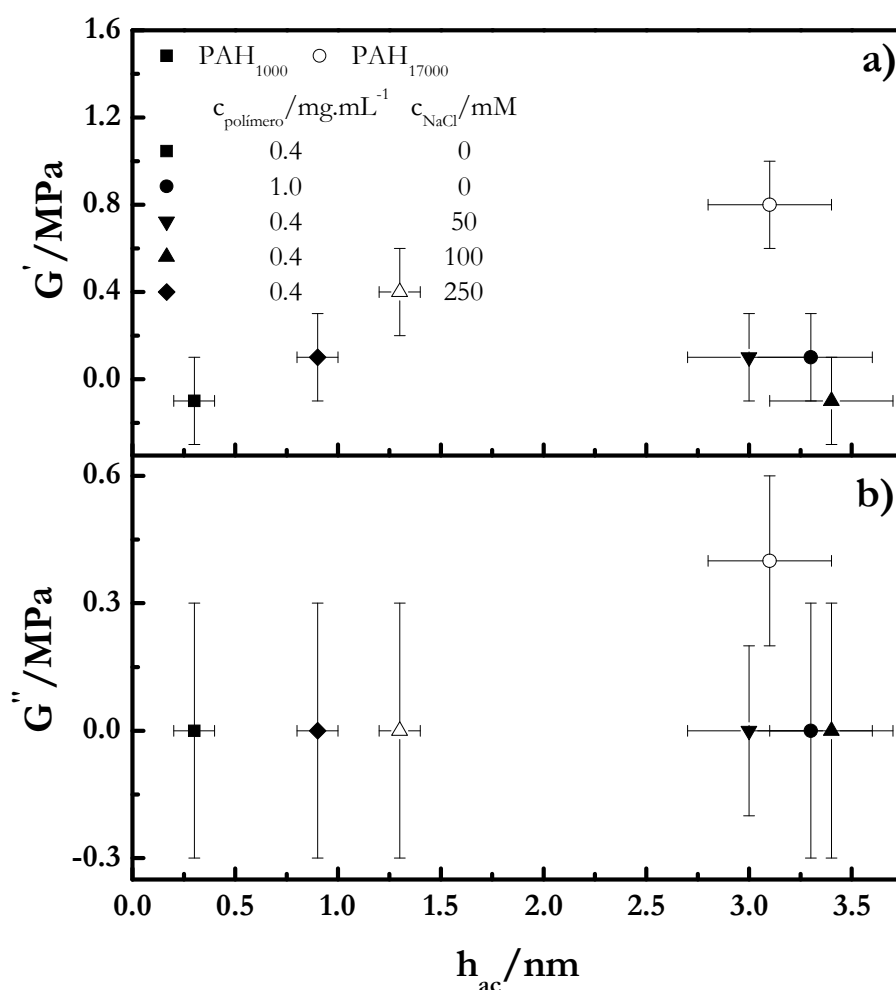


Figura 3.19 Representación de las propiedades mecánicas (G' y G'') frente a h_{ac} para películas de PAH de distinta masa molecular, depositadas desde disoluciones de distintas condiciones. a) G' . b) G'' . En ambas gráficas: con distintos símbolos se muestran las diferentes condiciones utilizadas para la adsorción de un mismo polímero y con los distintos rellenos de símbolo los polímeros de distinto peso molecular.

Los valores obtenidos de G' y G'' muestran un incremento con respecto al peso molecular de las cadenas para ambos parámetros. En el caso de PAH₁₀₀₀ no se observa dependencia de G' y G'' con las condiciones experimentales, teniendo en todos los casos

un comportamiento tipo gel. Sin embargo, en el caso de PAH₁₇₀₀₀ se observa un incremento de G' y G'' con el incremento en el espesor de las películas depositadas, dando lugar una rigidificación de la estructura. El aumento del peso molecular conduce a películas con una mayor rigidez estructural, paralelamente a una mayor cantidad de material depositado que puede dar lugar a redes poliméricas más entrecruzadas.

3.2.3.4 Polímeros hidrofílicos sin carga

La Figura 3.20 muestra la influencia de la densidad de carga del sustrato sobre las propiedades mecánicas de dos polímeros hidrofílicos neutros: PEG y PVP.

Independientemente de las condiciones utilizadas en la construcción de las películas se observa un comportamiento gel ($G' \sim G''$), con una cierta tendencia de G'' a incrementar a medida que aumenta el espesor de las películas (mayor densidad de carga del sustrato). Este comportamiento se correlaciona con la mayor cantidad de lazos y colas del polímero hacia la disolución, como ya se ha discutido en secciones precedentes.

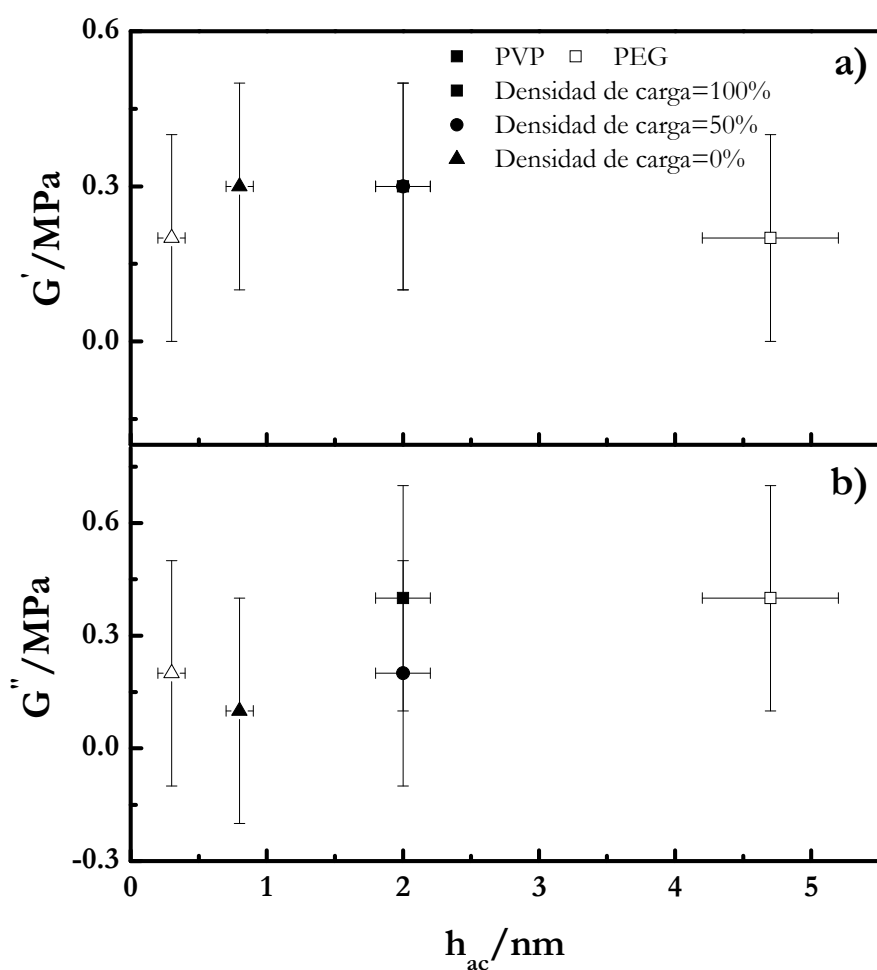


Figura 3.20 Representación de las propiedades mecánicas (G' y G'') frente a h_{ac} para películas de PVP y PEG, depositadas desde disoluciones de concentración $1\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ sobre sustratos de distintas densidad de carga. a) G' . b) G'' . En ambas gráficas: con distintos símbolos se muestran las diferentes densidades de carga de los sustratos y con los distintos rellenos de símbolo los distintos polímeros.

3.2.4 Fuerza directora de la formación de las películas

En la adsorción de polielectrolitos sobre superficies de carga opuesta, se tiende a considerar que el proceso de adsorción se encuentra dirigido por las interacciones Coulómbicas entre la superficie y el polímero; sin embargo, los contraiones tienen una gran importancia a la hora de definir la fuerza directora de la adsorción. Cuando un polielectrolito se adsorbe en una superficie de carga opuesta, se produce una liberación de contraiones a la disolución tanto por parte de las cadenas de polielectrolitos como por la superficie, esto conduce a un incremento de la entropía del sistema y por tanto una reducción en la energía libre del sistema. Esta liberación de contraiones desempeña un papel crucial como fuerza directora de la adsorción de películas de polielectrolito sobre superficies de carga opuesta (esto es así principalmente en el caso de disoluciones de baja fuerza iónica, a medida que se incrementa esta, la importancia relativa del factor entrópico se ve reducida).⁵

Para evaluar la importancia de la entropía en el proceso de adsorción de películas poliméricas sobre sustratos cargados se pueden utilizar los resultados de D-QCM.^{22, 23} Para ello se recurre a la representación de la variación del factor de disipación para el tercer armónico (ΔD) frente a la cantidad de material adsorbido en forma de concentración superficial ($\Gamma = h_{ac}\rho$, donde ρ es la densidad del polímero puro).^{31, 38,*} Puesto que el factor de disipación se define como la relación entre la energía disipada, E_{dis} , y la energía almacenada, E_{st} (para más información sobre el significado del factor de disipación se recomienda revisar el Capítulo 2, donde se presenta la técnica de la D-QCM).

$$D = \frac{E_{dis}}{2\pi E_{st}} \quad (3.5)$$

Un incremento en el factor de disipación implica que durante el proceso de oscilación del cristal de cuarzo se disipa un valor mayor de energía del sistema, esto en principio está relacionado con una mayor energía libre del sistema y una menor contribución entrópica.

En lo que resta de Capítulo se presentarán una serie de estudios de los efectos entrópicos sobre los procesos de adsorción.

3.2.4.1 Efecto de la densidad de carga (I): Familia de los *Merquart*

Resulta de interés realizar un estudio comparativo de cómo la diferente arquitectura molecular, de esta familia de polímeros, afecta a las fuerzas directoras del proceso de ensamblaje, en la Figura 3.21 se muestran resultados para la adsorción de diversos *Merquart* desde disoluciones de concentración 1 mg·mL⁻¹.

* La representación sería equivalente en forma de la variación del factor de disipación frente a la variación de frecuencia normalizada, ambos para el tercer armónico (será lo que se use en los próximos Capítulos), o en forma de la variación del factor de disipación para el tercer armónico frente al espesor acústico.

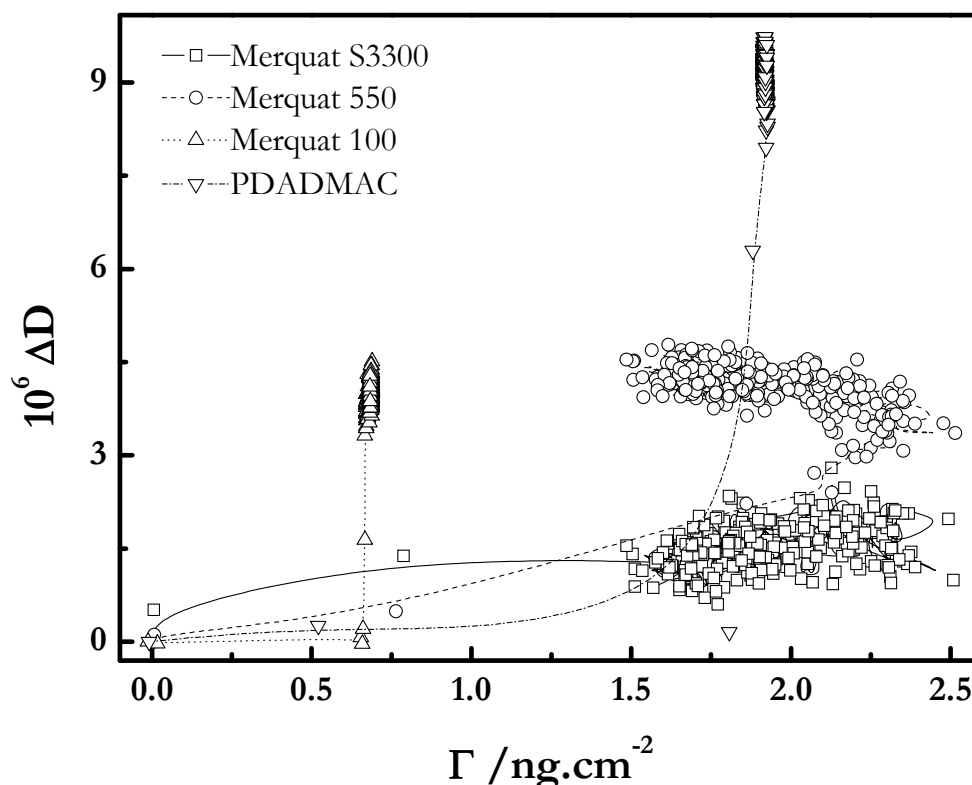


Figura 3.21 Representación de la variación del factor de disipación para el tercer adsorción frente a la concentración superficial para la adsorción desde disoluciones de concentración $1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ de los distintos polímeros de la familia de los *Merquat* adsorbidos.

Al incrementar la carga positiva de los polímeros la influencia de la entropía se ve reducida (incremento del factor de disipación) como consecuencia de la mayor carga neta del polímero (*Merquat 100* y PDADMAC). Este comportamiento indica que para que se produzca la adsorción es necesario una menor liberación de contraiones en relación al número de grupos ionizables que en el caso del *Merquat 550* donde la carga positiva se ve reducida al 50% por la presencia de un grupo sin carga, o que en el caso del *Merquat S3300* donde se produce una reducción aún mayor de la carga neta como consecuencia de la presencia de un grupo que en su forma disociada presenta carga negativa.

La concentración de polímero en disolución es otro parámetro de control en las películas adsorbidas, en la Figura 3.22 se muestran los datos obtenidos para el *Merquat 550* y *Merquat 100* sobre la influencia de la concentración de polímero en las interacciones implicadas en el ensamblaje.

Los resultados obtenidos muestran la reducción existente en la importancia de las contribuciones entrópicas en el proceso de adsorción como consecuencia del incremento de concentración de las disoluciones utilizadas para el ensamblaje. La explicación de este comportamiento radica en la mayor cantidad de colas de polímero orientada hacia la

disolución que condensan mayor cantidad de contraiones que los segmentos poliméricos adsorbidos a la superficie.

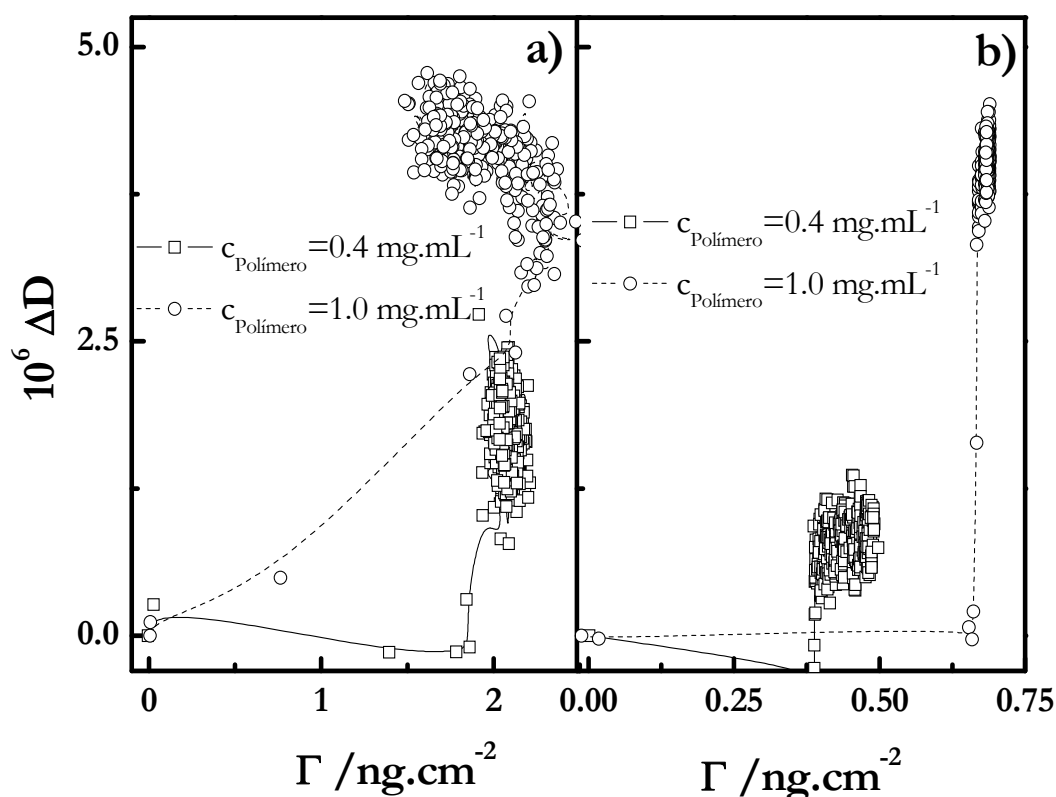


Figura 3.22 Representación de la variación del factor de disipación para el tercer adsorción frente a la concentración superficial para la adsorción de polímeros desde disoluciones de diferente concentración. a) *Merquart 550*. b) *Merquart 100*.

3.2.2.2 Efecto de la densidad de carga (II): Jaguar C13S y JR400

Otra pareja en la que se puede analizar la componente entrópica del proceso de adsorción es la formada por Jaguar C13S y JR400, los resultados obtenidos se presentan en la Figura 3.23.

El comportamiento observado con respecto a la concentración de polímero es similar al anteriormente mencionado para el caso de la familia de los *Merquart*. El comportamiento observado al incrementar la fuerza iónica de las disoluciones, indica que se produce una menor ganancia entrópica (valores de disipación más altos) como consecuencia de la mayor concentración de contraiones que existe en disolución; lo que provoca que la liberación de más contraiones no cambie de manera significativa la entropía del sistema.

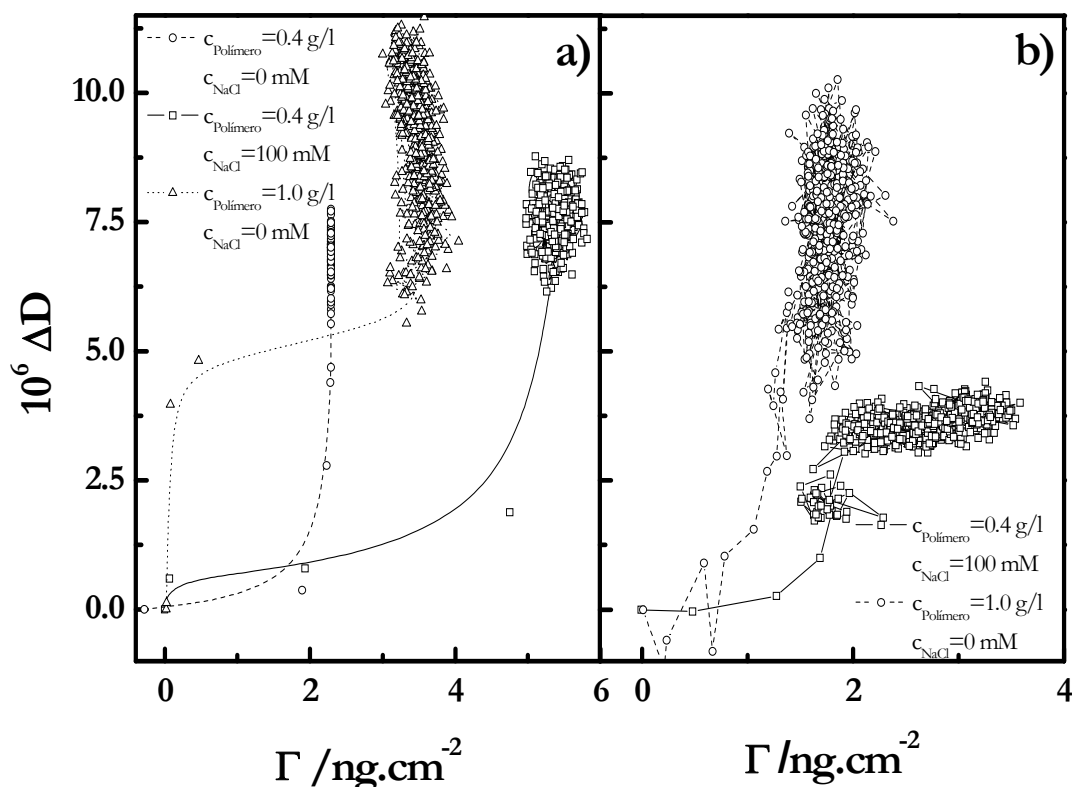


Figura 3.23 Representación de la variación del factor de disipación para el tercer adsorción frente a la concentración superficial para la adsorción de polímeros adsorbidos desde disoluciones de diferente concentración. a) JR400. b) Jaguar C13S.

3.2.4.3 Efecto del Peso molecular: el caso de la PAH

El parámetro básico de comparación en el estudio de polialilamina es la masa molecular de las cadenas, en la Figura 3.24 se muestran los resultados obtenidos para PAH de dos pesos moleculares diferentes, adsorbidas desde disoluciones de igual concentración; junto a esto se presenta el efecto de la concentración de la disolución sobre el comportamiento entrópico de una de las muestras de PAH.

Los factores entrópicos como fuerza directora de la adsorción muestran una reducción en su importancia al aumentar el tamaño de la cadena, este hecho se produce porque el número de bucles y colas que se forman al aumentar el peso molecular sería más elevado y esto conduciría a una mayor acumulación de contraiones en dichas regiones. En el caso de la concentración de polímero el comportamiento observado es igual al anteriormente descrito: al aumentar la concentración de polímero en disolución se produce una reducción de la importancia de los factores entrópicos y este hecho se debe de nuevo a la existencia de un mayor número de trozos de cadena en disolución que condensan mayor cantidad de contraiones.

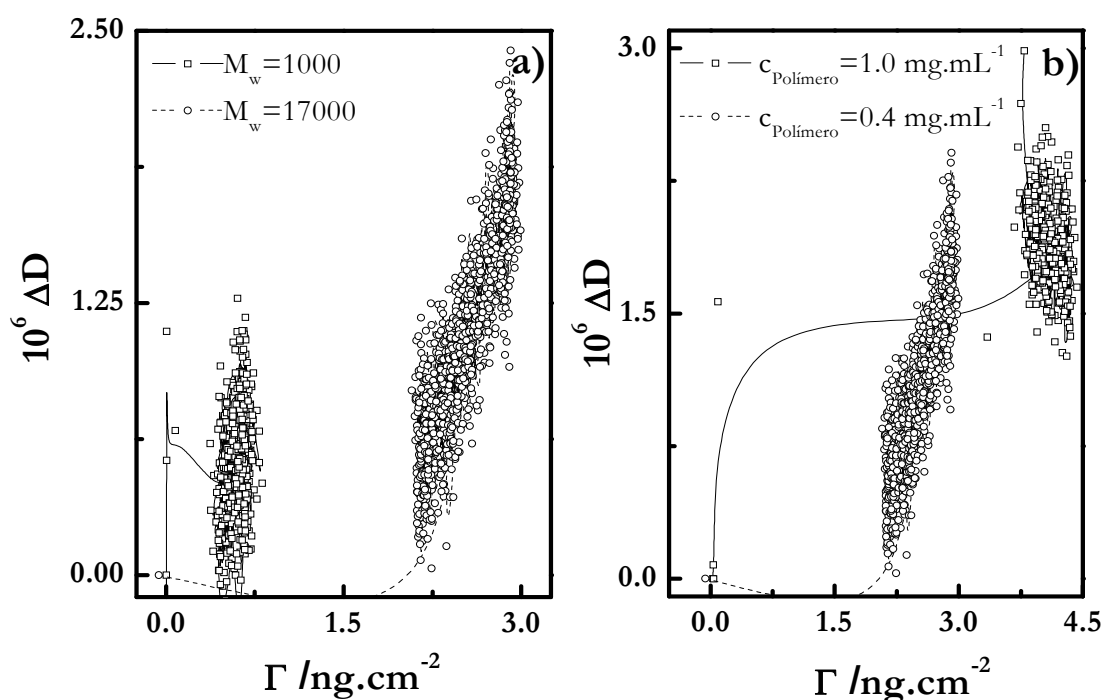


Figura 3.24 Representación de la variación del factor de disipación para el tercer adsorción frente a la concentración superficial para la adsorción de PAH. a) Adsorción de PAH de dos pesos moleculares adsorbidas desde disoluciones de concentración $1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$. b) Adsorción de PAH_{17000} desde disoluciones de distinta concentración.

3.2.5 Resumen general de los comportamientos encontrados

En esta parte se van a mostrar como resumen una serie de comportamientos generales extraídos de las distintas familias estudiadas.

3.2.5.1 Comportamientos de las películas de polielectrolitos

Para comenzar este análisis se presentaran los datos correspondientes a algunos principios básicos que aparecen para la adsorción de los diferentes polielectrolitos.

El aumento de la concentración de polímero en disolución provoca:

- Reducción del tiempo del proceso lento de las cinéticas de adsorción, τ_2 ,[§] este efecto se produce debido al hecho de que aumentan el número de puntos de contacto de los polielectrolitos con la superficie, acelerando el proceso debido a la mayor facilidad de reorganización de las cadenas.
- Incremento de la cantidad de material adsorbida en las películas, espesor (h), como consecuencia del mayor número de cadenas que compiten por la superficie, haciéndolas disponerse con un gran número de colas hacia la disolución.

[§] El τ_1 no se analiza como consecuencia de no observarse diferencias significativas para los diversos polímeros, debido al acoplamiento con los efectos experimentales.

- Reducción de la importancia de los factores entrópicos como fuerza directora del ensamblaje debido al mayor número de lazos y colas en la cadena donde pueden condensar los contraiones.

Por otro lado, el incremento de la fuerza iónica de las disoluciones conduce a:

- Reducción del tiempo del proceso lento de las cinéticas de adsorción, τ_2 , este efecto se produce debido a la reducción del número de puntos de anclaje de la cadena favoreciendo la reorganización.
- Incremento de la cantidad de material adsorbida en las películas, espesor (h),** como consecuencia de que el apantallamiento de las repulsiones electrostáticas entre monómeros conduce a que las cadenas se adsorban en una conformación ovillada.

Por último, las películas depositadas presentan un alto contenido en agua, relacionándose con una adsorción en forma de islas sobre el substrato.

3.2.5.1.1 Efecto de la densidad de carga (I): Familia de los *Merquart*

En este grupo de polímeros el parámetro central objeto de estudio fue la densidad de carga de las cadenas que seguía el orden *Merquart 100* (PDADMAC) > *Merquart 500* > *Merquart S3300*. Dado ese orden de la densidad de carga de los polímeros, su efecto sobre los distintos parámetros estudiados sería:

- Cinética de adsorción (dependencia de τ_2): La reducción en la densidad de carga conduce a un incremento de τ_2 , debido a la importancia de las interacciones electrostáticas en la adsorción que favorecen la reorganización de las cadenas.
- Efecto sobre la cantidad adsorbida (espesor, h): La reducción de la densidad de carga incrementa la cantidad adsorbida como consecuencia del mayor número de lazos y colas de las cadenas hacia la disolución.
- Propiedades mecánicas: Incrementos en G' y G'' al reducirse la densidad de carga como consecuencia del mayor número de lazos y colas hacia la disolución, siendo en todos los casos el comportamiento propio de un gel.
- Factores entrópicos: Reducción de su importancia como consecuencia del incremento de la densidad de carga motivado por un menor valor de la relación entre contraiones liberados y el número de grupo cargados.

** En el caso de la polialilamina a alta fuerza iónica se observaron fenómenos de deconstrucción.

3.5.2.1.2 Efecto de la densidad de carga (II): Jaguar C13S y JR400

La arquitectura molecular no muestra influencia en la cantidad de material adsorbido como consecuencia de la elevada rigidez que presentan ambos polímeros, y tampoco se observan variaciones en el comportamiento mecánico, mostrándose en todos los casos un comportamiento tipo gel.

3.5.2.1.3 Efecto del Peso molecular: el caso de la PAH

El peso molecular de las cadenas es el parámetro comparativo para esta familia, observándose:

- Cinética de adsorción (dependencia de τ_2): El incremento del peso molecular produce una reducción de la velocidad del proceso cinético de adsorción, la explicación a este hecho radica en que la mayor longitud de la cadena implica una adsorción por mayor número de puntos que dificulta los movimientos reorganizativos en la estructura.
- Propiedades mecánicas: El aumento en el peso molecular de las cadenas conduce a fenómenos de rigidificación de las películas depositadas.
- Factores entrópicos: El aumento del tamaño de las cadenas conduce a la reducción de la importancia de los factores entrópicos como consecuencia de un aumento en el número de colas y bucles en las cadenas que conducirían a una mayor condensación de contraiones.

3.5.2.1.4 Efecto del grado de sustitución: estudio comparativo de poliaminas

El grado de sustitución en las poliaminas conduce a distinto grado de carga neta de estas en disolución, en el estudio realizado la carga se ordenaría en sentido descendente: *Merquart 100* > PAH₁₀₀₀ > PEI. Un aumento en la carga neta de las aminas conduce a un incremento de la velocidad del proceso de adsorción relacionándose con la importancia de las contribuciones electrostáticas en la adsorción.

3.2.5.2 Comportamientos de polímeros hidrofílicos sin carga

En esta parte se presentará el resumen de los resultados obtenidos para la adsorción de PEG y PVP en sustratos de densidad de carga variable.

- Cinética de adsorción (dependencia de τ_2): El proceso de adsorción se ve ralentizado al aumentar la densidad de carga de las superficies, la explicación radica en el comportamiento ácido-base de las superficies. Otro hecho observado es la necesidad de una concentración de polímero mínima para la adsorción y la desaparición de la adsorción en presencia de sal.

- Efecto sobre la cantidad adsorbida (espesor, h): El incremento en la densidad de carga de las superficies provoca un incremento en la cantidad de material adsorbido, estando la fenomenología relacionada con las propiedades ácido-base de las superficies
- Propiedades mecánicas: Incrementos en G' y G'' al aumentar la densidad de carga de las superficies.

3.3 CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en el presente capítulo se pueden concluir las siguientes ideas:

- Los procesos de adsorción de polímeros sobre un sustrato sólido se pueden describir como procesos bimodales, con una primera etapa de aproximación al sustrato y una segunda de reorganización, este es el comportamiento general en todos los polímeros analizados, concordando lo mostrado aquí con los estudios teóricos existentes sobre la adsorción de polímeros.
- Existe una amplia influencia de las condiciones de la adsorción (concentración de polímero, fuerza iónica, densidad de carga de la superficie, tamaño molecular) en la construcción de las películas poliméricas sobre un sólido.
- No existe una clara correlación entre la naturaleza como polielectrolito de los polímeros y su grado de adsorción, lo que implica la existencia de interacciones distintas a las puramente electrostáticas implicadas en la adsorción.
- Las películas depositadas presentan un alto contenido de agua, generalmente en el rango 20-80%, mostrando una adsorción sobre el sustrato en forma de islas.
- Las películas depositadas presentan un comportamiento mecánico típico de polímeros altamente plastificado, teniendo en la mayoría de los casos valores de $G' \sim G''$, pudiendo considerarse las estructuras como geles.
- Distinta importancia de las contribuciones entrópicas en el proceso de adsorción, en función de la naturaleza de los polímeros empleados y de las condiciones de ensamblaje utilizadas.

BIBLIOGRAFÍA

1. Hubbell, J. A., Bioactive biomaterials. *Current Opinion in Biotechnology* **1999**, 10, 123-129.
2. Hammond, P. T., Recent explorations in electrostatic multilayer thin film assembly. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **1999**, 4, 430-442.
3. Goddard, E. D.; Schmitt, R. L., Atomic force microscopy investigations into the adsorption of cationic polymers. *Cosmetic and Toiletries* **1994**, 109, 55-61.
4. Dupres, V.; Camesano, T.; Langevin, D.; Checco, A.; Guenoun, P., Atomic force microscopy imaging of hair: correlations between surface potential and wetting at the nanometer scale. *Journal of Colloid and Interface Science* **2004**, 269, 329-335.
5. Holmberg, K.; Jönsson, B.; Kronberg, B.; Lindman, B., *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. John Wiley & Sons: Chichester, 2002.
6. Fleer, G. J.; Cohen Stuart, M. A.; Scheutjen, J. M. H.; Cosgrove, T.; Vicent, B., *Polymer at Interfaces*. Chapman Hall: Cambridge, 1993.
7. Ramsden, J. J., Review of New Experimental-techniques for investigating random sequential adsorption. *Journal of Statistical Physics* **1993**, 73, 853-877.
8. Norde, W. A. B. a. W. N., *Physical Chemistry of Biological Interfaces*. Marcel Dekker: New York, 2000.
9. Christensen, P. V.; Hinge, M.; Keiding, K., The use of dielectric spectroscopy in the investigation of the effect of polymer choice on the flocculation of polystyrene particles. *Journal of Colloid and Interface Science* **2009**, 331, 113-121.
10. Von Klitzing, R.; Kolaric, B.; Jaeger, W.; Brandt, A., Structuring of poly(DADMAC) chains in aqueous media: a comparison between bulk and free-standing film measurements. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2002**, 4, 1907-1914.
11. Dubas, S. T.; Schlenoff, J. B., Factors controlling the growth of polyelectrolyte multilayers. *Macromolecules* **1999**, 32, 8153-8160.
12. Schlenoff, J. B.; Ly, H.; Li, M., Charge and mass balance in polyelectrolyte multilayers. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, 120, 7626-7634.
13. Chen, W.; McCarthy, T. J., Layer-by-layer deposition: A tool for polymer surface modification. *Macromolecules* **1997**, 30, 78-86.
14. De Smedt, S. C.; Demeester, J.; Hennink, W. E., Cationic polymer based gene delivery systems. *Pharmaceutical Research* **2000**, 17, 113-126
15. Thomas, M.; Klibanov, A. M., Enhancing polyethylenimine's delivery of plasmid DNA into mammalian cells. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2002**, 99, 14640-14645.
16. Faucher, J. A.; Goddard, E. D.; Hannan, R. B., Sorption and desorption of a cationic polymer by humans hair: Effects of salt solutions. *Textile Research Journal* **1977**, 47, 616-620.
17. Goddard, E. D.; Faucher, J. A.; Scott, R. S.; Turnery, M. E., Adsorption of polymer JR on keratinous surfaces-PART II. *Journal of Society of Cosmetic Chemistry* **1975**, 26, 539-550.
18. Vörös, J., The density and refractive index of adsorbing protein layers. *Biophysical Journal* **2004**, 87, 553-561.

19. Janshoff, A.; Galla, H. J.; Steinem, C., Piezoelectric mass-sensing devices as biosensors - An alternative to optical biosensors? *Angewandte Chemie International Edition* **2000**, 39, 4004-4008.
20. Steinem, C.; Janshoff, A., *Piezoelectric Sensors*. Springer-Verlag: Berlin-Heidelberg, 2007.
21. Nejadnik, M. R.; Olsson, A. L. J.; Sharma, P. K.; van der Mei, H. C.; Norde, W.; Busscher, H. J., Adsorption of Pluronic F-127 on surfaces with different hydrophobicities probed by quartz crystal microbalance with dissipation. *Langmuir* **2009**, 25, 6245-6249.
22. Gurak, E.; Dupont-Gillain, C.; Booth, J.; Roberts, C. J.; Rouxhet, P. G., Resolution of the vertical and horizontal heterogeneity of adsorbed collagen layers by combination of QCM-D and AFM. *Langmuir* **2005**, 21, 10684-10692.
23. Höök, F.; Rodahl, M.; Brzezinski, P.; Kasemo, B., Energy dissipation kinetics for protein and antibody-antigen adsorption under shear oscillation on a quartz crystal microbalance. *Langmuir* **1998**, 14, 729-734.
24. Azzam, R. M. A.; Bashara, N. M., *Ellipsometry and polarized light*. Elsevier: Amsterdam, 1987.
25. Tompkins, H. G., *A User's Guide to Ellipsometry*. Academic Press Inc.: Amsterdam, 1993.
26. Jia, L.-C.; Lai, P.-Y., Kinetics and structure of irreversible adsorbed polymer layers. *The Journal of Chemical Physics* **1996**, 105, 11319-11325.
27. Panja, D.; Barkema, G. T.; Kolomeisky, A. B., Non-equilibrium dynamics of single polymer adsorption to solid surfaces. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2009**, 21, 242101.
28. Raposo, M.; Pontes, R. S.; Mattoso, L. H. C.; Oliveira, O. N., Kinetics of adsorption of poly(o-methoxyaniline) self-assembled films *Macromolecules* **1997**, 30, 6095-6101.
29. Chiang, C.-Y.; Starov, V. M.; Hall, M. S.; Lloyd, D. R., Crystallization kinetics of polymer-solvent systems .2. Experimental verification of the model *Colloid J. (Russian Academy of Sciences, English Translation)* **1997**, 59, 236-247.
30. Chiang, C.-Y.; Starov, V. M.; Lloyd, D. R., Crystallization kinetics of a polymer-solvent system. 1. Derivation of model-equations *Colloid J. (Russian Academy of Sciences, English Translation)* **1995**, 57, 715-724.
31. Olanya, G.; Iruthayaraj, J.; Poptoshev, E.; Makuska, R.; Vareikis, A.; Claesson, P. M., Adsorption characteristics of bottle-brush polymers on silica: Effect of side chain and charge density. *Langmuir* **2008**, 24, 5341-5349.
32. Steitz, R.; Jaeger, W.; Von Klitzing, R., Influence of charge density and ionic strength on the multilayer formation of strong polyelectrolytes. *Langmuir* **2001**, 17, 4471-4474.
33. Halthur, T. J.; Elofsson, U. M., Multilayers of charged polypeptides as studied by in situ ellipsometry and quartz crystal microbalance with dissipation. *Langmuir* **2004**, 20, 1739-1745.
34. Bonekamp, B. C.; Van der Schee, H.; Lyklema, J., Adsorption of oligo- and polypeptides as model polyelectrolyte. *Croatica Chemical Acta* **1983**, 56, 695-704.
35. Vaccaro, A.; Hierrezuelo, J.; Skarba, M.; Galletto, P.; Kleimann, J.; Borkovec, M., Structure of an adsorbed polyelectrolyte monolayer on oppositely charged colloidal particles. *Langmuir* **2009**, 25, 4864-4867.
36. Dubas, S. T.; Schlenoff, J. B., Polyelectrolyte multilayers containing a weak polyacid: Construction and deconstruction. *Macromolecules* **2001**, 34, 3736-3740.

37. Larsson, R. G., *The Structure and Rheology of Complex Fluids*. Oxford University Press: Oxford, 1999.
38. Schlenoff, J. B.; Dubas, S. T., Mechanism of polyelectrolyte multilayer growth: Charge overcompensation and distribution *Macromolecules* **2001**, 34, 592-598.

4

EFECTO DE LA FUERZA IÓNICA EN LA CONSTRUCCIÓN DE MULTICAPAS DE POLIELECTROLITOS

En el estudio de multicapas ensambladas capa a capa (ensamblaje LbL), de naturaleza tanto electrostática como no electrostática, los sistemas constituidos exclusivamente por polielectrolitos sintéticos^{1, 2} han sido posiblemente los más ampliamente utilizados. Dentro de los polielectrolitos sintéticos dos sistemas han sido los que han recibido una atención mayoritaria como consecuencia tanto de su fácil accesibilidad (polímeros comerciales) como del amplio conocimiento existente de sus propiedades en disolución.³⁻⁸ Dichas multicapas han sido las del tipo (PDADMAC+PSS)_n⁹⁻¹³ y (PAH+PSS)_n,^{9, 12, 14-17,*} aunque también es posible encontrar ejemplos donde como policación se emplea el PEI (polietilenimina)¹⁸ o como polianión el PAA (poliácido acrílico).¹⁹ El estudio de este tipo de multicapas presenta un gran interés dado que son

* Los polímeros alojados tras las abreviaturas son, PDADMAC es el cloruro de poli(dialil-dimetilamonio), PSS el poli(4-estirensulfonato) de sodio y PAH es la poli(alilamina).

sistemas en los que pequeñas variaciones en las condiciones de ensamblaje provocan cambios drásticos, tanto en el proceso de construcción de las películas como en las propiedades finales de las mismas. Algunas de las variables que pueden afectar a la construcción de multicapas con estos sistemas son: fuerza iónica,^{20, 21} calidad del disolvente,^{15, 20} pH,²² temperatura,²³ tipo de sal.²⁴⁻²⁶ La comprensión cuantitativa del efecto de dichas variables sobre el proceso de construcción de las multicapas es de vital importancia, dado que al ser las multicapas de polielectrolitos sistemas de no equilibrio, su estructura y propiedades están íntimamente ligadas a las condiciones de preparación.

La mayoría de los trabajos realizados con este tipo de sistemas abordan el estudio de las multicapas en estado seco. Sin embargo, en la búsqueda de materiales con aplicaciones prácticas y en el escalado industrial del proceso de fabricación, el secado entre capas consecutivas no es conveniente, por tanto resulta de vital importancia estudiar en profundidad el proceso de fabricación en condiciones “húmedas”.

El presente capítulo contiene un estudio detallado de las multicapas constituidas por polielectrolitos sintéticos, ensambladas desde disoluciones de distinta fuerza iónica. En este estudio se analizan los procesos de crecimiento de las películas, cinéticas de adsorción y propiedades de las mismas tales como el contenido en agua y el comportamiento mecánico. Para ello se han empleado una amplia gama de técnicas, descritas en el Capítulo 2, junto con alguna otra que será introducida a continuación.

4.1 PARTE EXPERIMENTAL

4.1.1 Materiales

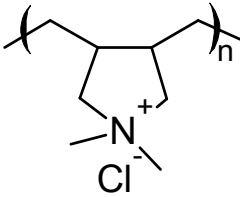
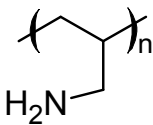
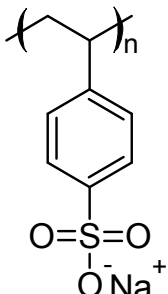
Para la fabricación de las multicapas en el desarrollo del presente capítulo fueron empleados los materiales y técnicas presentados en el Capítulo 2, junto a dichos materiales de uso común a lo largo de toda la tesis, se han empleado diferentes polielectrolitos para la construcción de las multicapas.

Entre los bloques con carga positiva empleados en la construcción de las multicapas se encuentran dos policationes de distinta naturaleza, ambos ya fueron empleados en el Capítulo 3, dichos policationes son el cloruro de poli(dialil dimetilamonio), PDADMAC,[†] y la polialilamina, PAH, ambos polímeros fueron suministrados por Sigma-Aldrich (Alemania). Junto a los policationes citados se ha empleado un único polianión para todos los experimentos realizados, en este caso el elegido fue el poli(4-estirensulfonato) de sodio, PSS, también suministrado por Sigma-

[†] En el Capítulo 3 el PDADMAC recibió el nombre de *Merquart100* y junto a él se emplearon diversos copolímeros que contenían el monómero dialil-dimetil-amonio.

Aldrich (Alemania). La estructura y características de los polímeros se recogen en la Tabla IV.1.

Tabla IV.1 Resumen de los polielectrolitos empleados en el presente capítulo

Polímero	Fórmula Molecular	Información
PDADMAC		Cloruro de poli(dialil-dimetilamonio) $M_w \sim 200000-350000$ g/mol Unidad monomérica: $C_8H_{16}NCl$ $M_w(\text{monómero}) \sim 161,5$ g/mol Monómeros por cadena $\sim 1200-2200$
PAH		Poli(alilamina) $M_w \sim 17000$ g/mol Unidad monomérica: C_3H_7N $M_w(\text{monómero}) \sim 57$ g/mol Monómeros por cadena ~ 300
PSS		Poli(4-estirensulfonato) de sodio $M_w \sim 70000$ g/mol Unidad monomérica: $C_8H_7NaO_3S$ $M_w(\text{monómero}) \sim 206$ g/mol Monómeros por cadena ~ 340

Estos polielectrolitos han sido ampliamente utilizados, por los motivos comentados anteriormente, en la construcción de multicapas^{20, 21, 27, 28}. Sin embargo, a pesar de la gran cantidad de estudios previos, existen ciertos aspectos poco explorados en estos sistemas, tales como las propiedades mecánicas y las cinéticas de adsorción, junto con la correlación existente entre las propiedades y el mecanismo de crecimiento de las películas. Por otro lado, en el estudio de multicapas construidas; tanto por (PDADMAC+PSS)_n, como por (PAH+PSS)_n; dada la distinta naturaleza de los policationes involucrados, deben existir variaciones en las interacciones involucradas en los procesos de formación. El PDADMAC es un polielectrolito fuerte, dado que su grado de ionización es prácticamente independiente del pH, sin embargo, el PAH ($pK_a \sim 9.2$) es un polielectrolito débil, con una gran dependencia en su estado de ionización con el pH. En los experimentos realizados en esta tesis las disoluciones de PAH se prepararon añadiendo el mismo número de moles de monómero que de HCl para asegurar que se tiene la forma cargada.^{27, 28} Como polianión se

ha empleado únicamente PSS que es un polielectrolito de los considerados como fuerte, siendo el polianión más frecuentemente empleado en los estudios de multicapas.

Para los experimentos de reflectividad de neutrones se empleó la forma deuterada del PSS, poli(4-estirensulfonato de sodio perdeuterado), obtenida de Polymer Source (Canadá); dicho polímero se representa abreviadamente como d_7 -PSS, teniendo un peso molecular de 55000 g/mol. En algunos experimentos de elipsometría y de reflectividad de neutrones fue necesaria el empleo de agua deuterada, D_2O (pureza 99%, Sigma-Aldrich), con el objetivo de variar las condiciones de contraste.

En los experimentos de multicapas soportadas en la interfase aire/líquido se utilizaron disoluciones donde el pH se ajustó a 7 empleando una disolución Buffer de fosfato (Sigma-Aldrich).

Para el estudio de la variación de carga al adsorberse capas de distintos signo en las multicapas de $(PAH+PSS)_n$ se utilizaron partículas de resina de melamina formaldehído de 2 μm de diámetro (Sigma-Aldrich) como sustrato, presentando carga positiva en su superficie.

4.1.2 Metodología y Técnicas

Las técnicas experimentales empleadas en el desarrollo del presente capítulo fueron explicadas en el Capítulo 2 en la sección concerniente a las técnicas experimentales, aquí sólo se hará referencia a aspectos novedosos del presente capítulo, no incluidos en el Capítulo 2.

4.1.2.1 Multicapas en la Interfase Aire/Líquido

La gran mayoría de los estudios realizados en multicapas han sido sobre películas que se encuentran soportadas sobre un sólido^{1, 2} (o partícula coloidal),¹⁶ pero debido a la versatilidad que presenta la técnica de construcción de las multicapas también es posible construirlas en una interfase fluida (interfase aire/líquido).^{17, 29} El proceso de construcción de las mismas es análogo al empleado en las multicapas soportadas sobre un sólido, presentado en el Capítulo 2. La Figura 4.1 muestra el esquema típico del proceso.

4.1.2.1.1 Elipsometría

Para determinar el espesor e índice de refracción de las multicapas adsorbidas en una interfase fluida, estas fueron construidas en una balanza de superficies (NIMA modelo 102M, Coventry, UK), donde se montó un dispositivo que permitía el intercambio entre la disolución de polielectrolito y el buffer de lavado. El dispositivo empleado añadía a la balanza de superficies clásica tres dispensadores automatizados de disoluciones (polication, polianión y disolución de lavado) y una trompa de succión para retirar las correspondientes disoluciones de la subfase. Durante el proceso de intercambio de

disoluciones se añadía la disolución con el correspondiente dispensador mientras que simultáneamente se retiraba la disolución anterior.

El ángulo de medida empleado en los experimentos realizados para esta parte de la tesis fue superior al ángulo Brewster de la subfase (entorno a 53.5°), concretamente las medidas fueron realizadas a 56° .

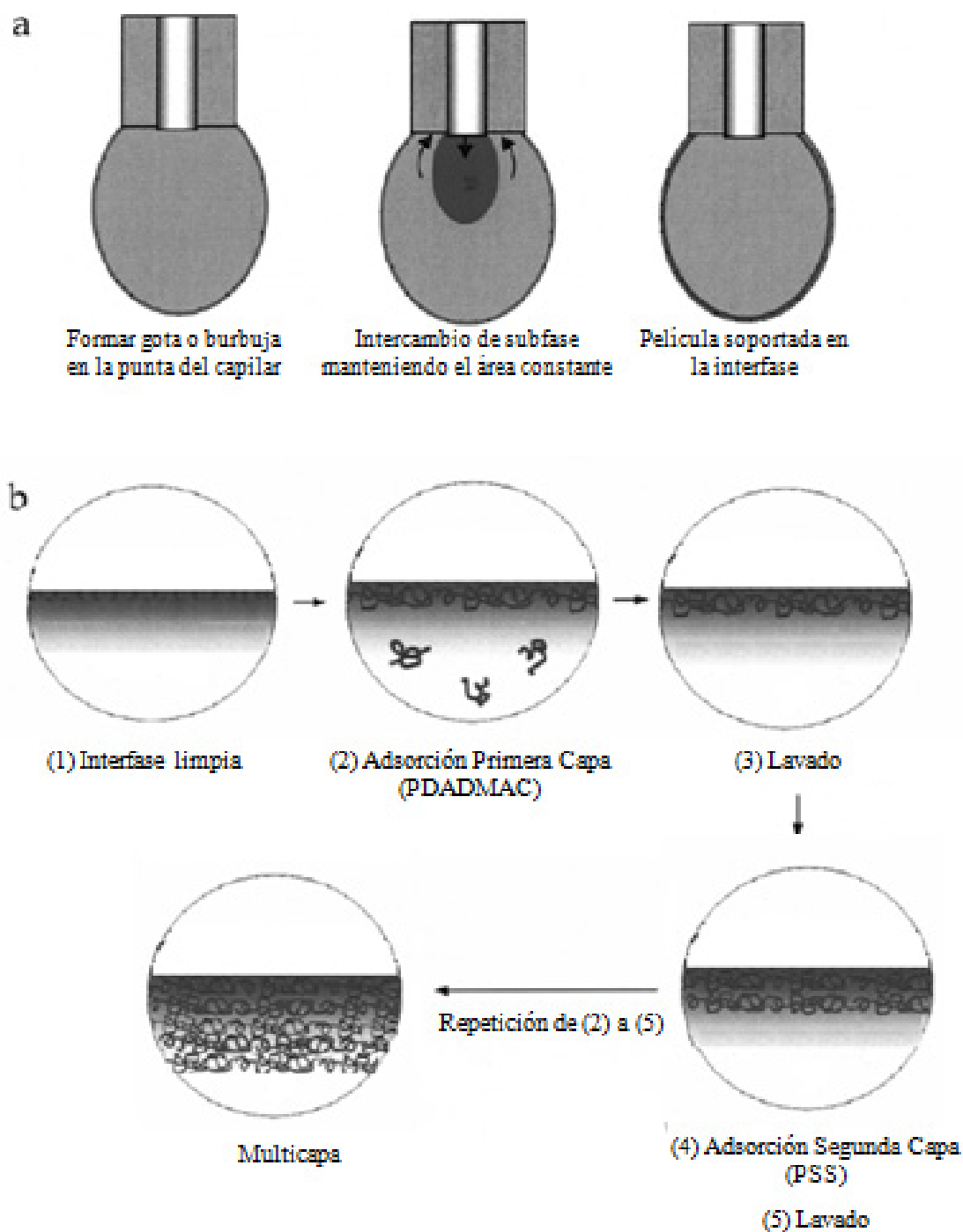


Figura 4.1 a) Adsorción de una monocapa de polímero en una gota por intercambio de subfase. b) Esquema del ensamblaje de una multicapa en una interfase fluida. Adaptado de la referencia 29.

4.1.2.1.2 Estudio de la cinética y propiedades mecánicas de la multicapas[§]

La cinética de adsorción y los experimentos de relajación de compresión fueron realizados en un tensiómetro de gota-burbuja, empleándose concretamente en una geometría en la que el sustrato empleado fue una burbuja sésil (volumen entorno a 40 ± 5 μl), el esquema del tensiómetro se muestra en la Figura 4.2.^{30, 31} El lavado entre la construcción de cada capa fue realizado con buffer, en cada ciclo de lavado se empleó 10 veces el volumen de la célula de medida, con posterior inyección de la disolución de polímero, con agitación constante excepto durante el proceso de adsorción.^{30, 31}

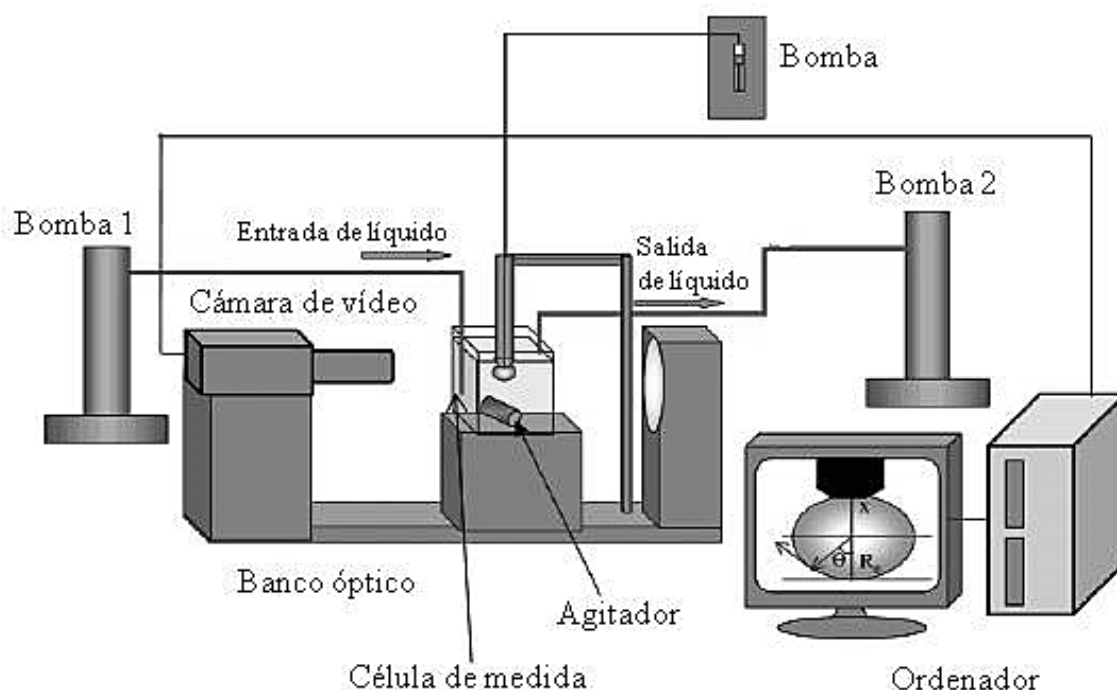


Figura 4.2 Esquema del tensiómetro de gota sésil empleado en los experimentos de multicapas soportadas en una interfase fluida, adaptado de la referencia 31.

El análisis del volumen y área superficial de cada burbuja fue realizado empleando el algoritmo ADSA.³² Los procesos de adsorción se realizaron hasta alcanzar un valor constante de la tensión superficial, asociado a un estado de equilibrio del proceso de adsorción. La burbuja fue sometida a un proceso de compresión (reducción de área de la burbuja inferior al 5% del área total de la misma), monitorizando la forma y tamaño de la burbuja, durante la relajación al estado de equilibrio (cambio de tensión superficial menor a ± 0.1 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$), del estudio de estos procesos de relajación se obtiene información sobre las propiedades mecánicas de las multicapas adsorbidas en la interfase aire/líquido.

[§] Los experimentos de estudio de cinética de adsorción y propiedades mecánicas de las multicapas adsorbidas en una interfase fluida fueron realizados en colaboración con Clayton J. Radke y Tatiana Svitova en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Berkeley.

4.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.2.1 Multicapas tipo (PDADMAC+PSS)_n

4.2.1.1 Multicapas soportadas en sólido

4.2.1.1.1 Construcción de las multicapas

Las multicapas estudiadas fueron construidas en todos los casos desde disoluciones con una concentración de polielectrolito de $1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, y añadiendo en ellas diferentes concentraciones de NaCl para fijar la fuerza iónica (en el rango comprendido entre 50 mM y 1 M). El empleo de disoluciones salinas no implica que sea imposible la formación de las multicapas en ausencia de sal, tal y como pone de manifiesto la Figura 4.3, donde se muestran los espectros UV-Visible de multicapas construidas en ausencia de sal.

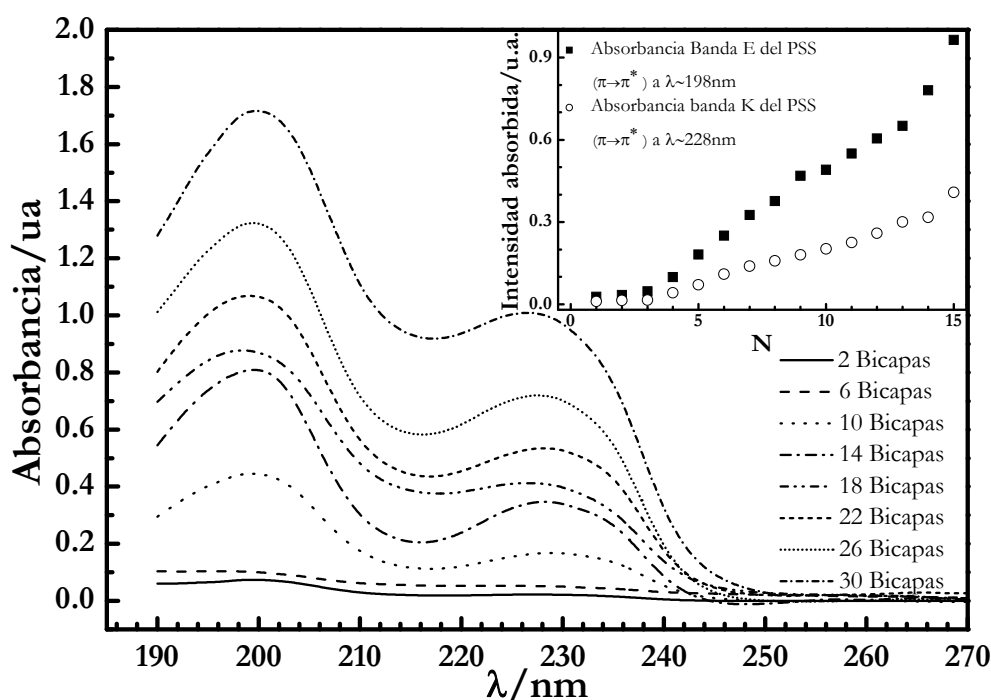


Figura 4.3 Evolución de la absorbancia del espectro Ultravioleta-Visible con el número de bicapas, N, para el caso de una multicapa (PDADMAC+PSS)_n, construida sobre cuarzo desde disoluciones donde no se ha añadido electrolito inerte para ajustar la fuerza iónica. La gráfica insertada muestra la variación con N de la intensidad de las bandas de absorción estimada de la correspondiente deconvolución a dos gaussianas.

La utilización de una fuerza iónica controlada, por adición de un electrolito inerte, es por conveniencia experimental y debido a que las películas construidas desde disoluciones de baja fuerza iónica presentan un espesor muy bajo, siendo esto una limitación en muchos casos para las técnicas experimentales utilizadas en la presente tesis. En todos los casos entre las adsorciones sucesivas de las capas se realizó un lavado con una disolución salina de igual fuerza iónica a la empleada para la adsorción de las capas. La finalidad de estos procesos de lavado es la eliminación de las cadenas poliméricas que no

se encuentran fuertemente adsorbidas a la película, evitándose así la generación de complejos interpolielectrolito (IPEC).

En la Figura 4.4 se muestran, como ejemplo, los resultados obtenidos de una secuencia experimental de adsorción seguida *in situ* mediante el empleo de la Microbalanza de Cristal de Cuarzo Disipativa (D-QCM, variaciones de frecuencia de resonancia, Δf , y de disipación, ΔD) y de la Elipsometría (variación de los ángulos elipsométricos, Δ y Ψ).

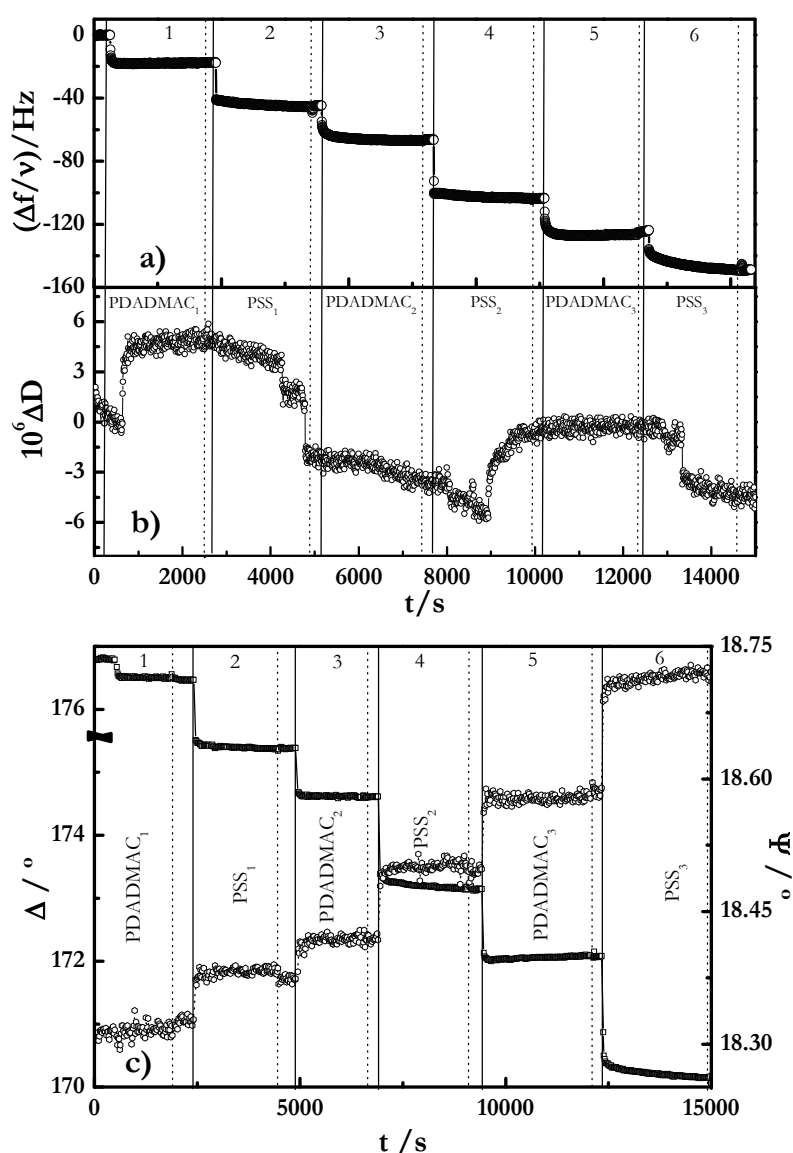


Figura 4.4 Secuencia típica seguida para los experimentos de adsorción, en ambas figuras se muestra el ejemplo de una multicapa (PDADMAC+PSS)_n construida a una concentración de NaCl de 100 mM. a) Variación temporal de la variación de frecuencia normalizada por el número de armónico, $\Delta f/v$, para el tercer armónico (panel superior). b) Variación temporal del factor de disipación, ΔD , con el tiempo para el tercer armónico. c) Evolución temporal de los ángulos elipsométricos Δ y ψ . En ambas gráficas: — inyección de polímero y ---proceso de lavado. Los números indican el numero de capa que se está estudiando y el nombre del polímero seguido del subíndice con un número muestra el componente que se adsorbe como formador de la correspondiente bicapa, indicada por el número del subíndice.

En primera aproximación, el comportamiento observado en ambas técnicas es análogo, aunque la información que se puede extraer del análisis detallado de dichos experimentos es diferente y complementaria, como se explicará más adelante. En ambas técnicas aparece una adsorción de polímero al inyectar la disolución de polímero, como reflejan tanto los cambios de la frecuencia de resonancia del cristal de cuarzo para el tercer armónico (Figura 4.4.a), (los resultados del resto de armónicos fueron análogos), como los cambios observados en los ángulos elipsométricos (Figura 4.4.c). Los factores de disipación, próximos a cero, que se observan en la Figura 4.4.b implican la formación de una película básicamente elástica, donde la componente viscosa es próxima a cero. Tanto los experimentos de D-QCM como los de elipsometría se realizaron en condiciones estáticas y sin agitación. El procedimiento consiste en llenar inicialmente la cámara con la disolución acuosa salina, que posteriormente se sustituye por la disolución de polielectrolito, a la misma fuerza iónica, manteniendo esta en la cámara de medida hasta que finaliza el proceso de adsorción. Se alterna entre las disoluciones de polielectrolito de carga contraria, con lavados intermedios con la disolución salina, evitando con este procedimiento la precipitación del complejo interpolielectrolito en la cámara de media. El proceso de llenado suele durar unos pocos segundos, en los cuales se producen cambios abruptos en la señal que no son tenidos en cuenta a la hora de realizar el análisis del proceso de adsorción.³³

Junto a las variaciones en la señal que se producen durante el proceso de adsorción de las capas, también los procesos de lavado producen pequeños cambios en la señal, de menor intensidad que los correspondientes a los procesos de adsorción. Estos cambios están relacionados con la reorganización de las cadenas poliméricas adsorbidas y la pérdida de cadenas poliméricas que se encuentran débilmente adsorbidas, así como por procesos de hinchamiento/deshinchamiento de la película. Este tipo de variaciones son las habitualmente encontradas en los procesos de autoensamblaje electrostáticos de polímeros y están de acuerdo con la visión de estos procesos como una adsorción prácticamente irreversible de las cadenas poliméricas.³⁴

La irreversibilidad del proceso de adsorción está relacionada a la termodinámica del proceso de adsorción. Esta adsorción está acompañada por la liberación de contraiones del polímero y la superficie a la disolución, produciéndose un incremento de la entropía del sistema, que da lugar a la reducción de la energía libre, de forma que el proceso de adsorción en la interfase es un proceso muy favorable. Una vez adsorbidas las cadenas poliméricas sobre la superficie para que se produzca el fenómeno de la desorción es necesario que todos los segmentos poliméricos se separen de la superficie de manera simultánea, sin embargo, durante el proceso de desorción puede producirse que algunos de los segmentos libres se adsorban en la superficie y esto conduce a que la desorción sea un proceso dinámico muy lento, pudiéndose decir que el proceso de adsorción es irreversible en la escala de tiempos experimental.³⁵

Por otro lado, cuando se analizan en detalle los resultados de la Figura 4.4 se puede observar que el proceso de adsorción, como vimos en el capítulo precedente, es un proceso bimodal, estos experimentos serán discutidos en detalle posteriormente.

4.2.1.1.2 Crecimiento y estructura

En la Figura 4.5 aparecen los cambios de la frecuencia reducida y disipación frente al número de capas, para diversas multicapas, obtenidos mediante D-QCM.

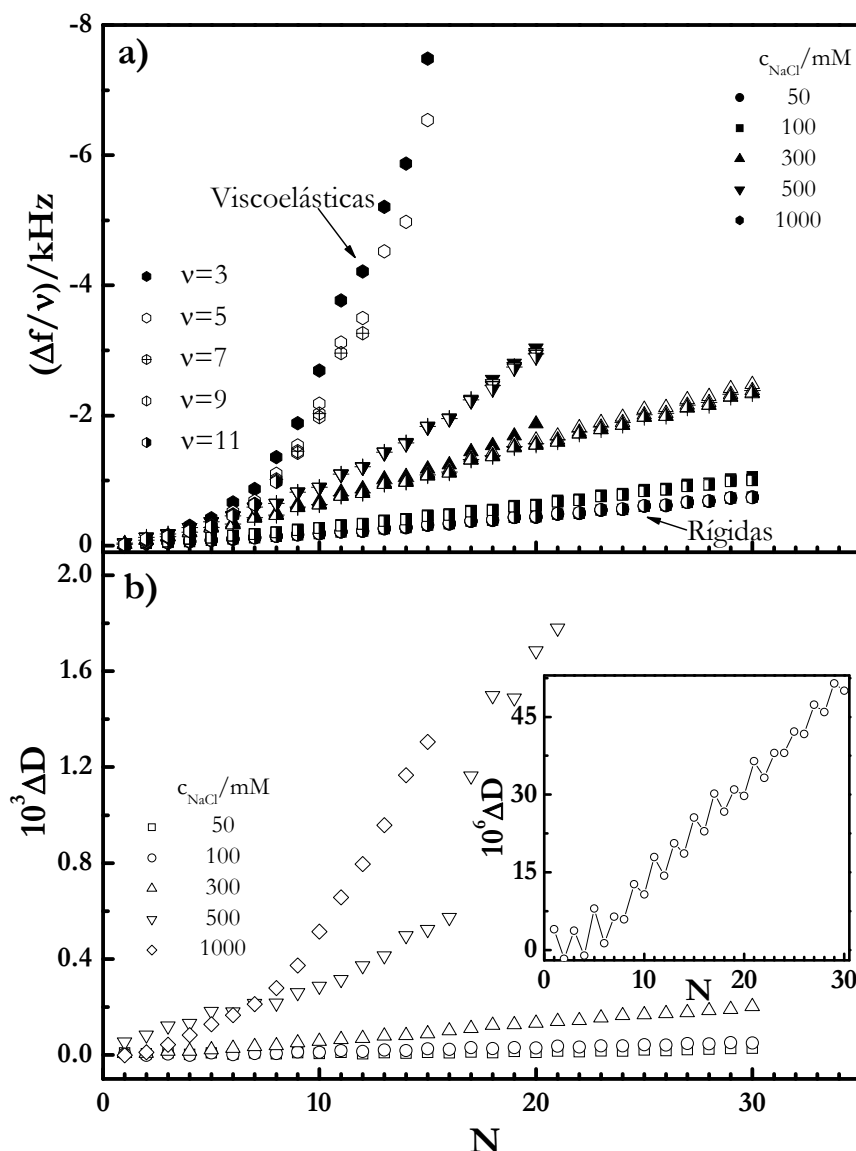


Figura 4.5 a) Dependencia de la frecuencia reducida de los distintos sobretonos para multicapas (PDADMAC+PSS)_n construidas a distintas fuerzas iónicas (se muestran los sobretonos $\nu=3, 5, 7, 9$ y 11 para las distintas concentraciones salinas con distintos símbolos). En la curva se observa como para bajas fuerzas iónicas todos los armónicos colapsan en una única curva (película rígida) mientras que a altas concentraciones de sal cada armónico describe una curva diferente (película viscoelástica). b) Dependencia del factor de disipación del tercer sobretono con el número de capa, para las mismas multicapas de la parte a. El factor de disipación es mayor al aumentar la fuerza iónica lo que está en concordancia con el comportamiento de los cambios de frecuencia observado en los distintos sobretonos. La gráfica insertada muestra el detalle de los cambios de disipación para una multicapa construida a una $[\text{NaCl}]=0.1 \text{ M}$.

La disminución que se observa en la frecuencia de resonancia (Figura 4.5.a), junto con el aumento observado en el factor de disipación (Figura 4.5.b) son consecuencia de la adsorción gradual de polímero sobre el cristal. Dichos cambios además de estar relacionados con la cantidad de material adsorbida en las capas, se pueden relacionar con las propiedades mecánicas del sistema (ver capítulo 2).

Cuando se representan las variaciones en la frecuencia de resonancia del cristal de cuarzo (Figura 4.5.a), es posible observar la aparición de dos regímenes de crecimiento distintos; el primero aparece para las fuerzas iónicas más bajas donde se aprecia una dependencia entre los cambios de frecuencia y el número de capas prácticamente lineal. El segundo aparece cuando se incrementa la fuerza iónica, teniendo este un carácter no lineal, es este régimen el que suele denominarse como crecimiento exponencial.³⁶ Este comportamiento en el que se produce una transición entre un crecimiento de tipo lineal y otro de tipo exponencial es un hecho particular de las multicapas de (PDADMAC+PSS)_n, dado que la gran mayoría de multicapas estudiadas en la literatura presentan un modo de crecimiento único, lineal o exponencial (siendo típico en el caso de biopolímeros).¹⁴

El tipo de crecimiento de las multicapas se relaciona habitualmente con el mecanismo de adsorción,^{36, 37} y con la estructura interna de las multicapas,³⁸ estando ambos factores directamente relacionados. Otra observación interesante que se desprende de la Figura 4.5.a es el aumento brusco en Δf , para un número dado de capas, provocado por el incremento de la concentración de NaCl, lo que implica que la sal facilita el proceso de formación de la multicapa. Adicionalmente se observa que, a bajas fuerza iónicas, se produce un colapso de los distintos armónicos del cristal de cuarzo en una curva maestra del tipo $(\Delta f/v)$ frente a N . Esto indica, que en estas condiciones, la multicapa se mueve solidariamente con el cristal de cuarzo, es decir, no aparece ningún tipo de retardo en su oscilación con respecto al movimiento del cristal de cuarzo, por tanto se pueden considerar como multicapas rígidas, estando dentro de lo que se conoce como límite Sauerbrey.³⁹⁻⁴² Sin embargo, el aumento de la fuerza iónica provoca la separación entre las curvas de Δf , para los distintos armónicos y simultáneamente valores más altos del factor de disipación (Figura 4.5.b) lo que conduce a definir dichas multicapas como películas de naturaleza viscoelástica.³⁶ En este caso durante la oscilación existiría un cierto retardo entre el movimiento del cristal de cuarzo y el de la película. Una primera consecuencia de la naturaleza viscoelástica de la multicapa sería que la ecuación de Sauerbrey⁴³ no es válida para obtener información sobre la cantidad de material adsorbida en la película. En este caso es preciso realizar el ajuste del espectro de impedancias con los modelos comentados en el Capítulo 2. Los experimentos aquí presentados corresponden a los sobretonos impares $v = 3, 5, 7, 9$ y 11 y a partir de ellos se ha obtenido información de la masa real adsorbida en cada una de las capas, junto con una estimación de las componentes real e imaginaria del modulo complejo de cizalla ($\hat{G} \equiv 1 / \hat{J} = G' + iG''$) de las multicapas (para

ello hay que asumir que tanto G' como G'' son independientes de la frecuencia en el rango comprendido entre 15 y 55 MHz).⁴⁴

Como se observa en la gráfica insertada en Figura 4.5.b el factor de disipación muestra un comportamiento oscilante, en analogía con los resultados previamente observados por Liu et al. en multicapas con bajo número de capas ($N \leq 8$).⁴⁵ Este carácter oscilante en el factor de disipación se relaciona con el proceso de complejación e interpenetración entre capas contiguas. En el caso de la adsorción de las capas de PDADMAC aparece un incremento en la disipación, como consecuencia de la existencia de mayor número de bucles y colas de la cadena polimérica hacia la disolución, en comparación con el PSS, un esquema que ilustra este comportamiento se muestra en la Figura 4.6.

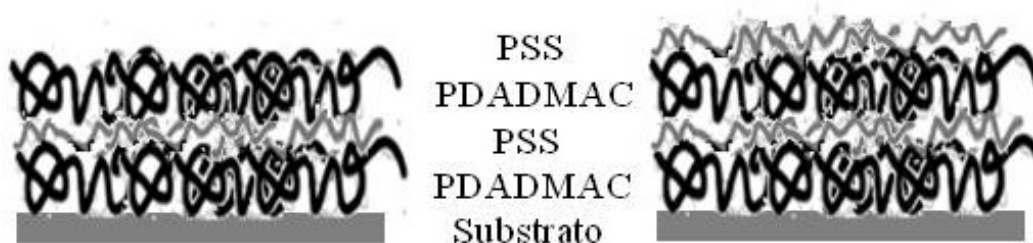


Figura 4.6 Esquema general de la multicapa $(PDADMAC+PSS)_n$, cuando la capa superior de la multicapa es PDADMAC aparecen una mayor proporción de bucles y colas de la cadena polimérica hacia la superficie que cuando la capa superior es el PSS.

La extensión en la que aparecen bucles y colas se encuentra íntimamente relacionada con la conformación de las cadenas poliméricas en las disoluciones que se emplean para la construcción de las películas. Un procedimiento para caracterizar la conformación de las cadenas en disolución es la razón entre la distancia extremo-extremo de las cadenas poliméricas, L , y el tamaño del blob electrostático R , la razón R/L se puede obtener recurriendo a los modelos clásicos empleados para el estudio de polielectrolitos en disolución, basados en lo que se conoce como condensación de contraiones, introducida por Imai y Onishini,⁴⁶ y Oosawa,⁴⁷ siendo posteriormente desarrollada por Manning.⁴⁸⁻⁵² La idea básica de esta teoría es que la densidad de carga de cadenas lineales de polielectrolitos no puede exceder un determinado valor crítico. Para evitar dicho exceso de carga los contraiones deben intervenir para neutralizarla, esto genera que parte de los contraiones libres condensan en la cadena polimérica en una posición cercana a los grupos cargados del polímero. Esto hace que la energía de la repulsión entre grupos cargados vecinos sea menor que la energía térmica, $k_B T$. De acuerdo con esto, las disoluciones de polielectrolito están caracterizadas por un parámetro de densidad de carga, χ , que se puede definir como la razón entre la longitud de Bjerrum (distancia en la que la interacción electrostática entre dos cargas se iguala a la energía térmica), l_b , y la distancia entre cargas adyacentes, $n \cdot b$, donde n es el número de monómeros que separan los grupos cargados y b es el tamaño del monómero,

$$\chi = \frac{l_b}{nb} = \frac{e^2}{\epsilon_w k_B T nb} \quad (4.1)$$

donde la longitud de Bjerrum, l_b , estaría definida por,

$$l_b = \frac{e^2}{\epsilon_w k_B T} \quad (4.2)$$

donde e es la carga del electrón y ϵ_w es la constante dieléctrica del agua. Para el análisis aquí presentado se han considerado contraiones monovalentes (Na^+ y Cl^-).

Cuando $\chi > 1$, se produce el fenómeno de condensación, reduciéndose la densidad de carga efectiva hasta un valor mínimo, estando los contraiones situados a una distancia de las cargas de la cadena polimérica, igual a la longitud de Bjerrum. Todo lo anterior permite definir la fracción de contraiones libres o grado de disociación como $f = 1/\chi$ (para el caso $\chi > 1$).

Si se analizan los polielectrolitos aquí empleados, se tendría para el caso del PSS, $n=1$ y $b=2.6 \text{ \AA}$; mientras que para el PDADMAC, $n=1$ y $b=5.2 \text{ \AA}$,³⁸ y para todos los experimentos la longitud de Bjerrum es de 7 \AA (todas las multicapas (PDADMAC+PSS)_n fueron construidas a $298.1 \pm 0.2 \text{ K}$). Con estos datos es posible realizar una estimación de la fracción de contraiones libres de cada uno de los polímeros, obteniéndose unos valores de 0.37 y 0.74, para PSS y PDADMAC respectivamente. Esto significa que la carga efectiva de las cadenas de PSS es de solo un 37% del total de grupos cargados (63% de los contraiones se encuentran condensados a la cadena polimérica), mientras que en el caso del PDADMAC la carga efectiva real es de entorno a un 74%. Esta gran diferencia en la densidad de carga real provoca variaciones en el comportamiento, al añadir sal a las disoluciones, de ambos polielectrolitos, reflejándose este hecho en la adsorción y propiedades de las multicapas construidas.

En ausencia de sal se puede describir la conformación de las cadenas poliméricas como una cadena de blobs electrostáticos (ver Figura 4.7) con una longitud, L , definida en condiciones de buen disolvente como,⁵³⁻⁵⁵

$$L = Nb \left(\frac{\mu}{A^2} \right)^{(2/7)} \quad (4.3)$$

donde $\mu = l_b/b$ y N es el grado de polimerización de las cadenas, siendo A el número de monómeros que separan dos cargas adyacentes en una cadena de la macromolécula estudiada, incluyendo el efecto de la condensación de contraiones. Para los dos polímeros

utilizados en la construcción de las multicapas se cumple que la distancia entre cargas adyacentes es inferior a la longitud de Bjerrum; esto implica que la distancia efectiva entre cargas es siempre igual a l_b debido al efecto de la condensación de contraiones. Definida $A = l_b / b$, se tiene $A \sim 2.7$ en el caso del PSS y $A \sim 1.35$ para el PDADMAC. Puesto que para el PSS el número de monómeros, N , es próximo a 340, se obtiene un valor de $L = 67$ nm; mientras que para el PDADMAC con $N \sim 1700$, se obtiene un valor de $L = 811$ nm.

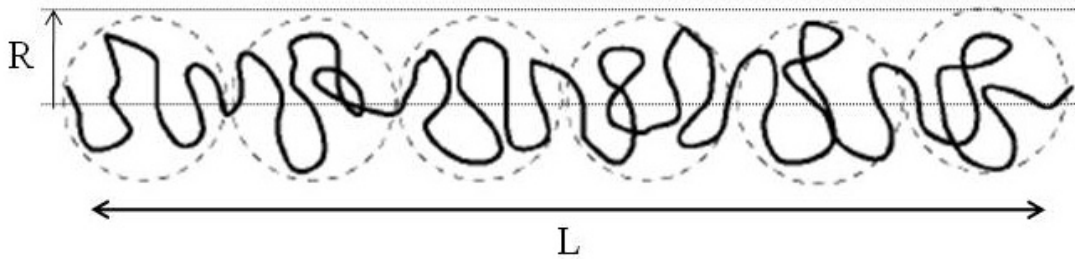


Figura 4.7 Esquema del modelo de blob electrostático, adaptado de la referencia 56.

Para el caso de disoluciones sin sal la concentración de solapamiento, c^* , aparece cuando la distancia entre las cadenas es del orden del tamaño de una cadena individual, pudiéndose estimar por tanto como sigue,^{53, 54}

$$c^* = \frac{N}{L^3} \quad (4.4)$$

Por aplicación de la ec.(4.4) es posible realizar la estimación del valor de c^* tanto para PSS como PDADMAC, arrojando unos valores de $c^* \sim 0.39 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ y $c^* \sim 9 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, respectivamente. Ambos polielectrolitos fueron empleados en la construcción de las multicapas a una concentración de polímero $c = 1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, esto implica que mientras el PDADMAC se encuentra varios ordenes de magnitud por encima de la concentración de solapamiento, dentro de la región semidiluida, en el caso del PSS también se encuentra en la región semidiluida pero próximo a la c^* , lo que implicaría que al añadir una pequeña cantidad de sal puede entrar en la región diluida. Lo dicho hasta el momento en relación a la concentración de solapamiento se modifica si se añade una cantidad de sal, c_s . En el caso en el que $c \ll c_s$ (siendo c la concentración de polielectrolito), la concentración de solapamiento se estimaría como sigue,^{53, 54}

$$c^* \approx \left(\frac{B}{b} \right)^{6/5} (2Ac_s)^{3/5} N^{-4/5} \quad (4.5)$$

donde B es la relación entre el tamaño extendido, L , y la longitud de contorno de la cadena, $N \cdot b$, $B = (\mu/A^2)^{2/7}$. Aplicando la ec.(4.5) se puede determinar el valor de la concentración

de solapamiento para las distintas concentraciones salinas empleadas en el estudio de las multicapas de polielectrolitos, los valores de c^* se muestran en la Tabla IV.2.

Tabla IV.2 Valor de c^* para PDADMAC y PSS en disoluciones salinas de diferente concentración.

[NaCl]/mM	c^* (PDADMAC)/g·L ⁻¹	c^* (PSS)/g·L ⁻¹
50	0.4	3.8
100	0.6	5.8
300	1.1	11.2
500	1.5	15.2
1000	2.3	23.1

En las condiciones en las que fueron realizados los experimentos, para el PDADMAC las disoluciones utilizadas están en la zona semidiluida para fuerzas iónicas bajas y diluida para altas, sin embargo, en el caso del PSS como muestra la Tabla IV.2 en todos los casos los experimentos fueron realizados en la región diluida, estando siempre la concentración de polímero por debajo de lo que sería la concentración de solapamiento.

Siguiendo con el formalismo teórico se puede estimar el radio de las cadenas poliméricas mediante,⁵³

$$R \approx bN^{3/5} (cb^3)^{-1/5} B^{-2/5} (1+2Ac_s/c)^{-1/5} \quad (4.6)$$

Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla IV.3, con estos datos es posible realizar una estimación de la relación R/L, que se puede tomar como una aproximación a la conformación de las cadenas en disolución y que permite predecir la existencia en mayor o menor extensión de colas y bucles de polímero orientados hacia la disolución, una vez adsorbidas las capas, estos valores de la relación R/L se muestran también en la Tabla IV.3.

Tabla IV.3 Valor de R y de la relación R/L para PDADMAC y PSS en disoluciones de diferente concentración de NaCl.

[NaCl]/mM	$R_{PDADMAC}/nm$	$(R/L)_{PDADMAC}$	R_{PSS}/nm	$(R/L)_{PSS}$
50	58	0.07	12	0.18
100	67	0.08	14	0.21
300	74	0.09	17	0.25
500	91	0.11	19	0.28
1000	104	0.13	22	0.33

Los valores bajos de la relación R/L encontrados en el caso del PDADMAC indican una mayor flexibilidad de la cadena, y por lo tanto la posibilidad de que para este polímero existan una mayor cantidad de colas y bucles orientados hacia la disolución. Esto explica el mayor incremento del factor de disipación (ver Figura 4.5.b) en relación al PSS y conduce a que las capas de PSS se encuentren interpenetradas con las de PDADMAC, produciendo la complejación y correspondiente expulsión de agua, lo que conduce a una disminución del factor de disipación en la adsorción de PSS.⁴⁵ El aumento de la relación R/L de ambos polímeros al aumentar la fuerza iónica, es consecuencia del apantallamiento de las repulsiones inter-monómero, que da lugar a la pérdida del carácter oscilatorio del factor de disipación con el número de capas que se observa a altas fuerzas iónicas. Esta pérdida de la oscilación también se produce cuando el número de capas es alto.

Otro hecho destacable en relación con el comportamiento del factor de disipación es la invariabilidad de D con la fuerza iónica, cuando el número de capas es pequeño. Este comportamiento indica que la interpenetración y complejación no dependen de la fuerza iónica, sino fundamentalmente de la estructura en el caso de las primeras capas adsorbidas. Como se comentará más adelante dicha estructura difiere sustancialmente de la encontrada al crecer la multicapa, apareciendo diferencias significativas en el factor de disipación.

De manera análoga a los datos obtenidos con la D-QCM, el empleo de la elipsometría también arroja luz sobre el crecimiento de las multicapas,⁵⁷ como pone de manifiesto la representación de los ángulos elipsométricos, Δ y ψ , frente al número de capas, mostrado en la Figura 4.8.

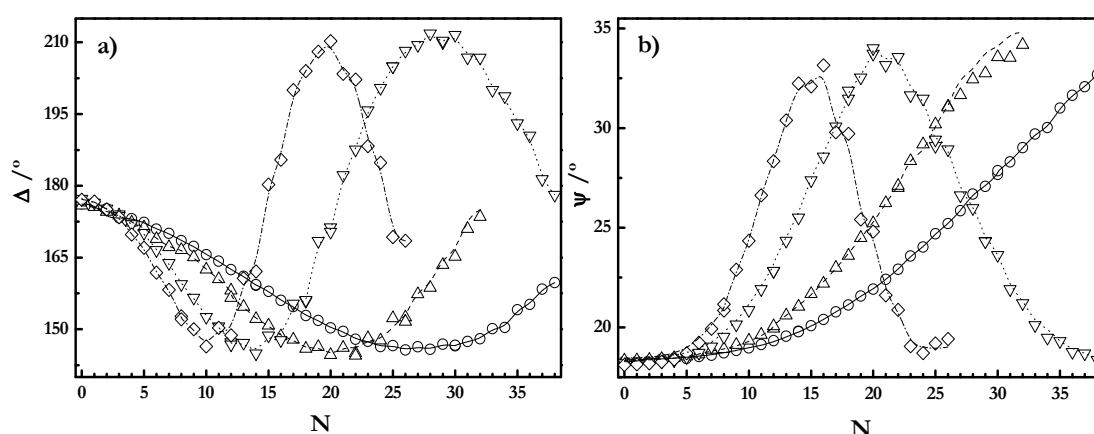


Figura 4.8 Variación de los ángulos elipsométricos, Δ (Figura a) y ψ (Figura b), con el número de capas para el caso de películas de $(\text{PDADMAC}+\text{PSS})_n$ construidas a distinta fuerza iónica, los símbolos representan los datos experimentales para las diferentes fuerzas iónicas (\circ $[\text{NaCl}]=50$ mM, Δ $[\text{NaCl}]=100$ mM, ∇ $[\text{NaCl}]=300$ mM y \diamond $[\text{NaCl}]=500$ mM), las líneas sobre los puntos experimentales son los correspondientes valores obtenidos del modelaje de los resultados siguiendo un formalismo de Fresnel.⁵⁷

En esta Figura se observa como la dependencia, con el número de capas, de los ángulos elipsométricos depende de la fuerza iónica empleada, apareciendo una mayor variación en dichos ángulos a fuerzas iónicas altas, esto esta relacionado con una mayor cantidad de material depositado en la película formada en estas condiciones.⁵⁷ Tanto Δ como ψ exhiben el comportamiento esperado frente a N , correspondiente al crecimiento de las multicapas.⁵⁷

Una representación clásica de los datos elipsométricos es la denominada trayectoria elipsométrica, que no es más que la representación de Δ frente a ψ tal y como se muestra en la Figura 4.9 para multicapas de (PDADMAC+PSS)_n construidas a distintas fuerzas iónicas.

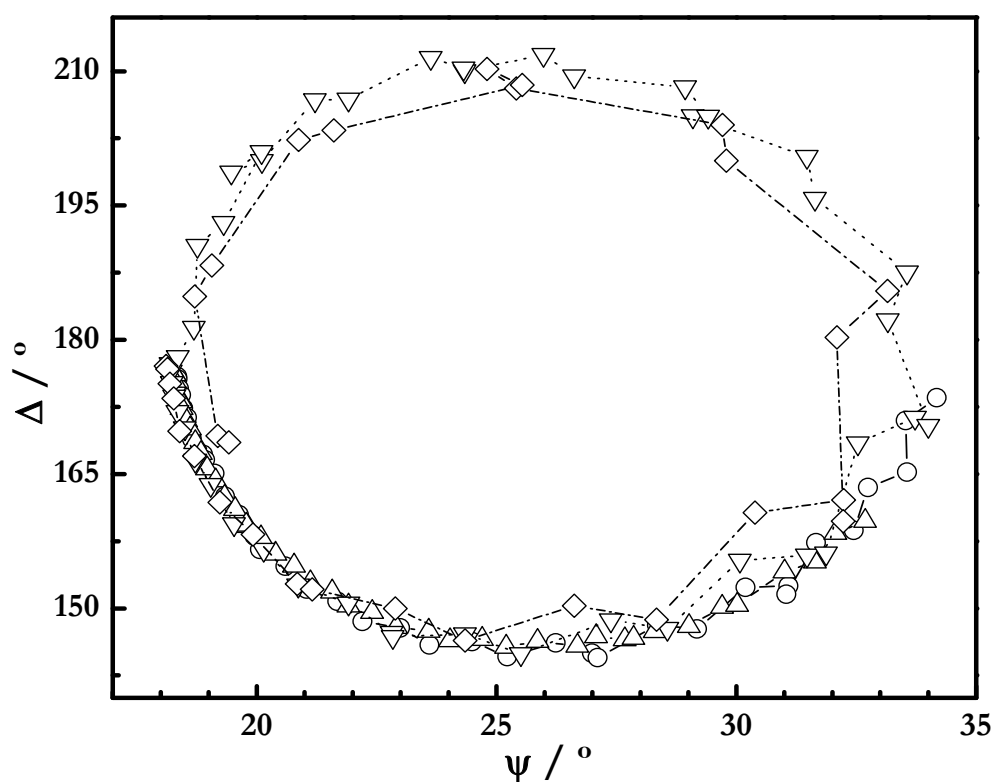


Figura 4.9 Trayectorias elipsométricas, ψ frente a Δ , para multicapas de (PDADMAC+PSS)_n construidas a distinta fuerzas iónicas, los símbolos representan los datos experimentales para las diferentes fuerzas iónicas (\circ [NaCl]=50 mM, Δ [NaCl]=100 mM, ∇ [NaCl]=300 mM y \diamond [NaCl]=500 mM), las líneas son simple guías para los ojos.⁵⁷

Las trayectorias elipsométricas para las distintas fuerzas iónicas colapsan en lo que se podría considerar como una curva maestra, aunque más o menos cerrada en función de la fuerza iónica. Este hecho se encuentra relacionado con el crecimiento más acusado de la películas a altas fuerzas iónicas, por tanto los valores de (Δ , ψ) encontrados a alta fuerza iónica corresponden a un número inferior de capas.

Otro hecho a destacar en las trayectorias elipsométricas de las multicapas de

(PDADMAC+PSS)_n, es que no muestran la variación típica del crecimiento de una película homogénea (caso de un material con índice de refracción real), donde los ángulos elipsométricos describirían una única trayectoria elíptica.⁵⁸ En el caso de las multicapas de (PDADMAC+PSS)_n, es posible distinguir dos trayectorias bien diferenciadas, como se muestran en la Figura 4.10 para el caso de una multicapa construida a una concentración de NaCl de 300 mM, que corresponden a la adsorción de dos polielectrolitos diferentes. Este hecho que podríamos definir como efecto impar-par, se encuentra relacionado con la diferencia en índice de refracción de los polímeros adsorbidos.

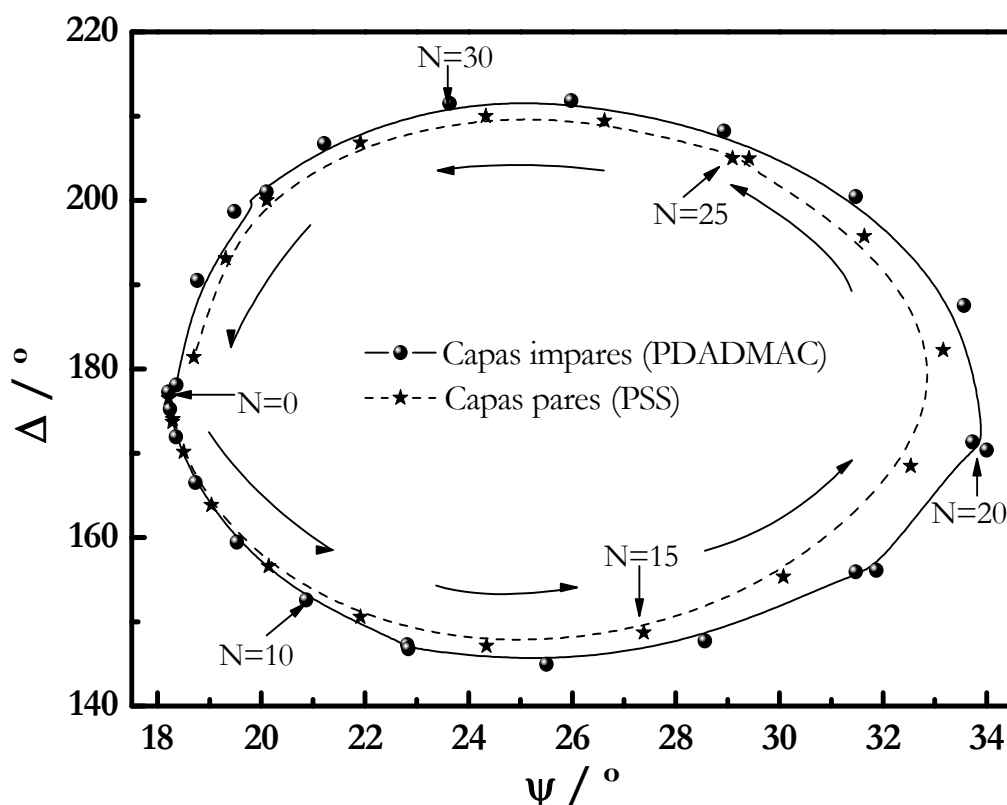


Figura 4.10 Trayectoria elipsométrica para una multicapa de (PDADMAC+PSS)_n construidas a una [NaCl]=300 mM, en la figura se pueden ver claramente las dos trayectorias descritas, una por cada uno de los polielectrolitos adsorbidos, las líneas son simple guías para los ojos.

En la Figura 4.11 se muestra la variación de los índices de refracción obtenidos modelando los datos elipsométricos para las distintas multicapas. Como se anticipaba en la representación de las trayectorias elipsométricas (Figura 4.10) se puede observar la diferencia en los índices de refracción para ambos polímeros y el efecto de la naturaleza de la última capa adsorbida. Este hecho da lugar, en las trayectorias elipsométricas, a la aparición de trayectorias independientes para cada polímero, mientras que en el caso de los índices de refracción se observa una oscilación en su valor como consecuencia de la distinta naturaleza de los polímeros adsorbidos.

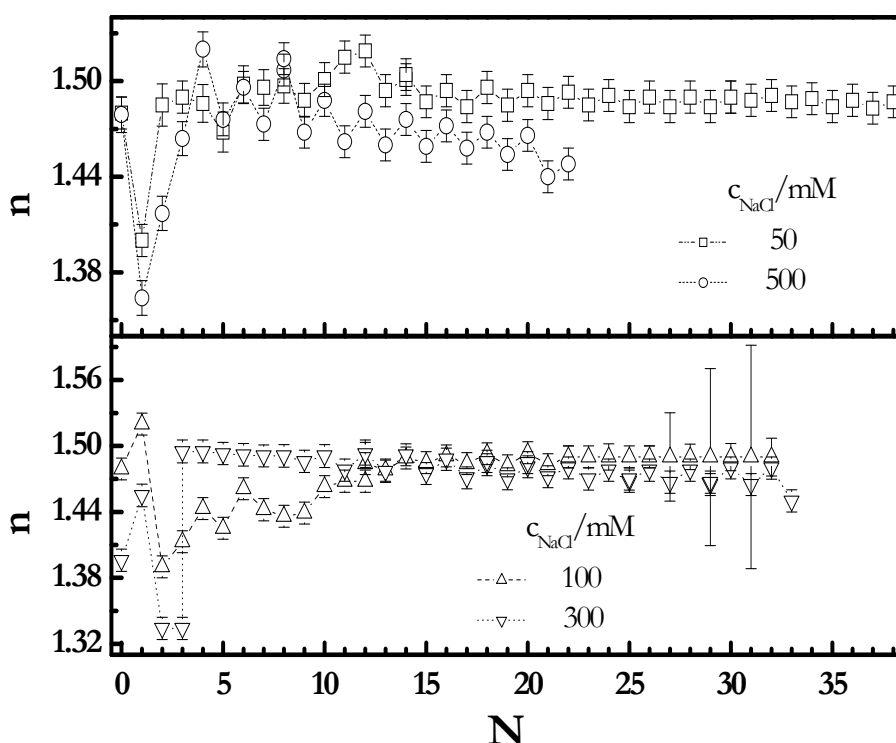


Figura 4.11 Evolución de los índices refracción de la multicapa en los sucesivos ciclos de deposición para distintas fuerzas iónicas.

La evolución en el comportamiento de los índices de refracción de la multicapa corresponde a un aumento inicial desde valores próximos al del agua, para las primeras capas, (en concordancia con el mecanismo de adsorción de las primeras capas y su alto contenido en agua), mientras que al aumentar el número de capas se forman multicapas más compactas con un índice de refracción superior y similar al del polímero puro (menor contenido en agua de la multicapa).

Los resultados de D-QCM y elipsometría conducen a la misma conclusión cualitativa acerca del efecto de la fuerza iónica sobre el crecimiento. Para realizar un análisis más cuantitativo del crecimiento de las multicapas, es necesario determinar los valores de los espesores de las películas depositadas. La técnica de D-QCM conduce al espesor acústico, h_{ac} , mientras que la elipsometría permite determinar el espesor óptico, h_{op} .^{**},⁵⁷, ⁵⁸ Aunque, la determinación del espesor óptico requiere la utilización de un modelo para las multicapas (caja única, multiples cajas, etc.), en nuestro caso se ha optado por un modelo simple de caja única, del cual los datos de reflectividad de neutrones y XPS confirmaran su validez.⁵⁷

La técnicas de reflectividad (rayos X y neutrones) junto con la espectroscopia

^{**} La información sobre la metodología de obtención de los espesores tanto por D-QCM como por elipsometría se desarrollo en el Capítulo 2.

fotoelectrónica (XPS) aportan información esencial sobre la estructura interna de las multicapas, muy importante a la hora de analizar el proceso de crecimiento de las mismas. En primer lugar, para arrojar luz sobre la estructura interna se realizó el estudio de diversas multicapas mediante reflectividad de neutrones. Para realizar los experimentos de reflectividad de neutrones se prepararon multicapas en las que ciertas capas de PSS fueron sustituidas por su correspondiente análogo deuterado (PSS-d₇), dada la necesidad de encontrar las mejores condiciones de contraste para poder diferenciar entre capas de distinta naturaleza. La Tabla IV.4 muestra un resumen de las multicapas estudiadas, junto con las condiciones en las que se realizaron las medidas.

Tabla IV.4 Resumen de muestras medidas mediante reflectividad de neutrones (la secuencia de capas es la estructura de la multicapa, c.m indica las condiciones de medida)

Muestra	Secuencia de Capas	c_{NaCl}/mM	c.m.
Multicapas A	[PDADMAC+PSS-d ₇] ₁₂	100	H ₂ O
Multicapas B	[(PDADMAC+PSS-h ₇)+(PDADMAC+PSS-d ₇)] ₃	500	Mezcla 75%H ₂ O+25%D ₂ O
Multicapas C	[(PDADMAC+PSS-h ₇)+(PDADMAC+PSS-d ₇)] ₃	500	Muestra Seca
Multicapas D	[PDADMAC+PSS-d ₇] ₁₂	100	Mezcla 75%H ₂ O+25%D ₂ O
Multicapas E	[PDADMAC+PSS-d ₇] ₁₂	500	Mezcla 75%H ₂ O+25%D ₂ O

Los resultados obtenidos en los análisis de los perfiles de reflectividad de neutrones no mostraron ningún tipo de estructuración interna en capas tal y como muestran los ejemplos presentados en la Figura 4.12.

Al contrario de lo observado en el caso de multicapas de (PAH+PSS),^{27, 28} en nuestro caso el análisis de los perfiles de reflectividad no muestra un patrón estructural que pueda relacionarse con la existencia de estructura interna de las multicapas (estratificación), por el contrario, los resultados ponen de manifiesto una estructura más simple formada por un único bloque donde las cadenas de los distintos polímeros están altamente interpenetradas entre sí, generando una gran capa mezcla de polímeros que crece en cada ciclo de deposición. Esta homogeneidad de la estructura obtenida queda patente en los perfiles de la longitud de dispersión de neutrones (SLD) mostrados en la Figura 4.12.b, donde se puede observar como el mejor modelo estructural es el correspondiente a una única capa de SLD constante. Sin embargo, como se mostró en la Figura 4.10 la interpenetración durante el proceso de construcción no es total,

existiendo un cierto efecto de la última capa adsorbida (aparición de dos trayectorias elipsométricas).

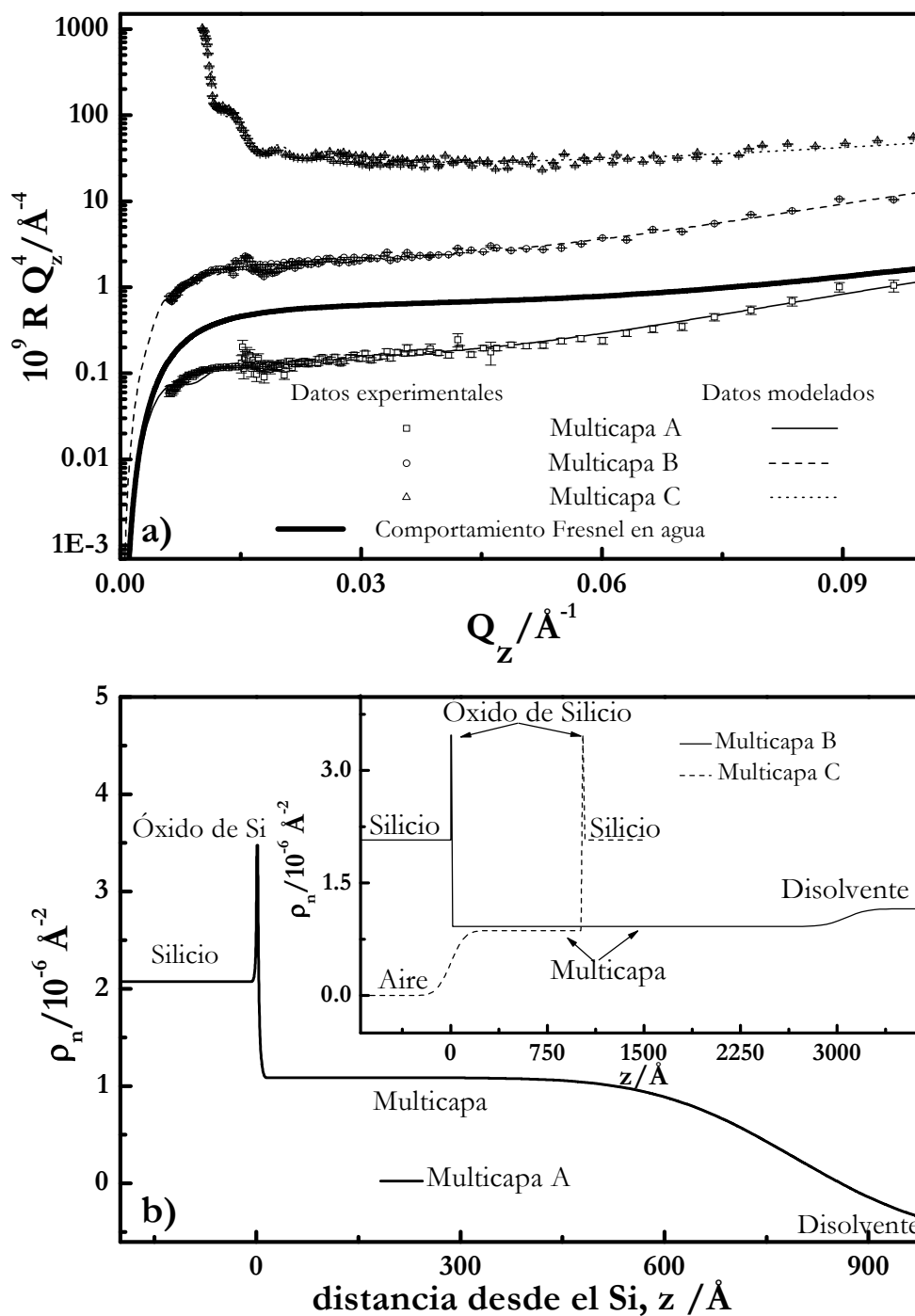


Figura 4.12 a) Resultados de reflectividad de neutrones representados como $R \cdot Q_z^4$ frente a Q_z para diversas multicapas de 24 capas (la información de las características de las multicapas aparece en la Tabla IV.5), la reflectividad de la multicapa B está reescalada por un factor 10 y la de la multicapa C por un factor de 100 para mostrar todos los resultados en la misma gráfica. b) Perfil de longitudes de dispersión de neutrones (SLD), ρ_n , para una de las multicapas de la parte a. La Figura insertada muestra los mismos datos para las otras multicapas. Se considero una pequeña capa de óxido en el análisis de los datos.

Los datos mostrados en la Figura 4.13 indican que la ausencia de estructura interna no es debida a las condiciones de contraste elegidas, dada la similitud entre los dos patrones de reflectividad. La Figura 4.14 muestra resultados análogos para el caso de multicapas construidas a diferentes concentraciones de NaCl.

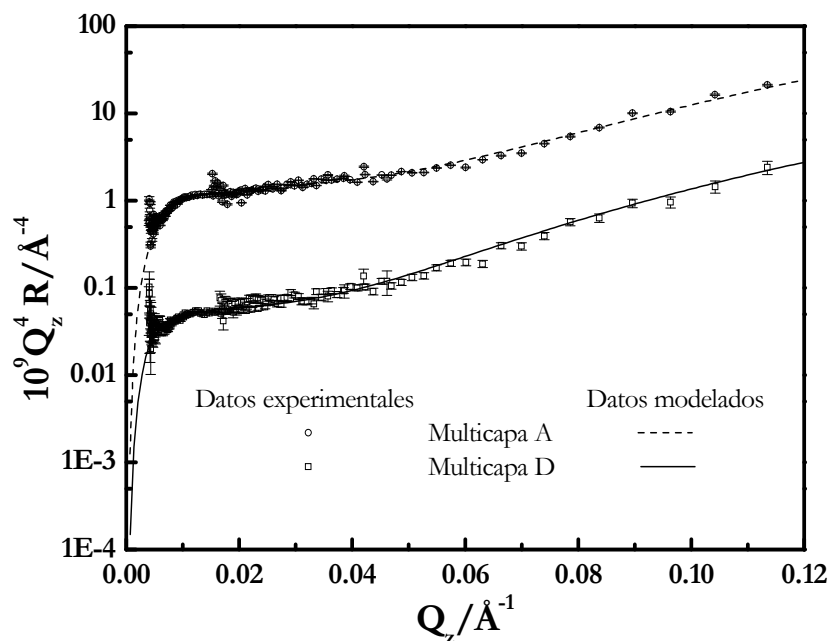


Figura 4.13 Perfiles de reflectividad con su correspondiente modelado para una multicapa (PDADAC+PSS-d₇)₁₂ medida en dos condiciones de contraste diferentes. La reflectividad de la Multicapa A está multiplicada por un factor de 10 para clarificar la representación.

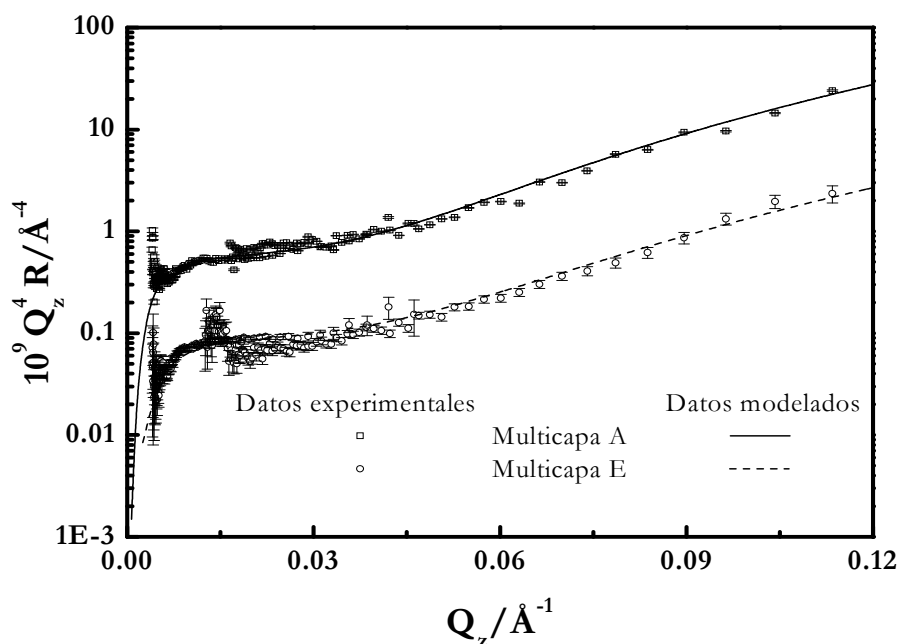


Figura 4.14 Perfiles de reflectividad con su correspondiente modelado para dos multicapas (PDADMAC+PSS-d₇)₁₂ construida con diferentes fuerzas iónicas y medida en iguales condiciones de contraste. La reflectividad de la Multicapa A están multiplicados por un factor de 10 para clarificar la representación.

Más adelante en el desarrollo del presente capítulo discutiremos la información obtenida mediante reflectividad de neutrones para los espesores totales y contenido en agua de las multicapas.

Los experimentos de XPS con variación angular confirman la ausencia de estructura interna puesta de manifiesto por los resultados de reflectividad de neutrones. Los datos de la concentración atómica de los átomos utilizados como indicadores de los polímeros que forman las multicapas (PDADMAC+PSS)_n, S para el PSS y N para el PDADMAC, se recogen en la Tabla IV.5. El hecho de que en las medidas de XPS, en función del ángulo de incidencia de los Rayos X, no se observe ningún tipo de dependencia angular en los contenidos atómicos, confirma que la estructura de las multicapas es una mezcla prácticamente homogénea de cadenas poliméricas.

Tabla IV.5 Contenido atómico (porcentaje atómico) obtenido mediante medidas de XPS con variación angular para multicapas con 15 bicapas (el error experimental aproximado es de ± 0.5).

[NaCl]/mM	Átomo	Ángulo de medida					
		-40	-30	-20	-10	0	10
100	N	2.2	2.7	2.4	2.3	2.2	2.1
	S	1.7	1.9	2.1	1.8	2.0	1.5
300	N	1.6	1.8	1.8	1.8	0.9	1.9
	S	2.2	2.4	2.3	2.7	2.3	2.5

La estructura difusa observada en las multicapas de (PDADMAC+PSS)_n contrasta con las estructuras estratificadas propuestas en otros sistemas.²⁸ Esta ausencia de estratificación, puede estar relacionado con el diferente protocolo empleado en la construcción de las multicapas. Las diferencias más importantes entre la metodología de construcción utilizada en este trabajo y el utilizado por otros grupos son, en primer lugar, la ausencia de ciclos de secado entre la adsorción de las sucesivas capas, y en segundo lugar que la adsorción de las capas ha sido desarrollada en tiempos más largos que los habitualmente empleados en la literatura (entre 15 y 20 minutos). En los resultados aquí presentados el contacto entre sustrato y disolución de polielectrolito se ha mantenido hasta alcanzar el equilibrio del proceso de adsorción, no habiéndose congelado la dinámica del proceso antes de llegar a dicho equilibrio.⁵⁹ El empleo de tiempos largos en la adsorción favorece la mezcla entre las capas adyacentes (dinámica tipo *caterpillar*⁶⁰); este tipo de reorganizaciones internas en la multicapa han sido descritos previamente en otros sistemas, donde aparece un crecimiento de tipo no-lineal de la multicapa.³⁶ Por otro lado, la pérdida de estructura en los perfiles de neutrones y su relación con procesos de interdifusión ha sido discutida previamente.⁶¹ Adicionalmente, los resultados de dinámica molecular de Panchagnula et al.⁵⁹

confirman la relación entre la estructura de las multicapas y el tiempo empleado para realizar el proceso de adsorción, de tal forma que las multicapas presentan estructuras estratificadas para tiempos de adsorción cortos, mientras que cuando se dejan evolucionar hasta el equilibrio los procesos de adsorción, la estratificación se pierde. En cierta forma se podrían describir las estructuras estratificadas de las multicapas como estructuras congeladas.

Para confirmar experimentalmente la influencia del tiempo de adsorción en la estructura de las multicapas de (PDADMAC+PSS)_n, se realizaron experimentos de reflectividad de Rayos X en películas construidas con diferentes tiempos de adsorción (Figura 4.15).

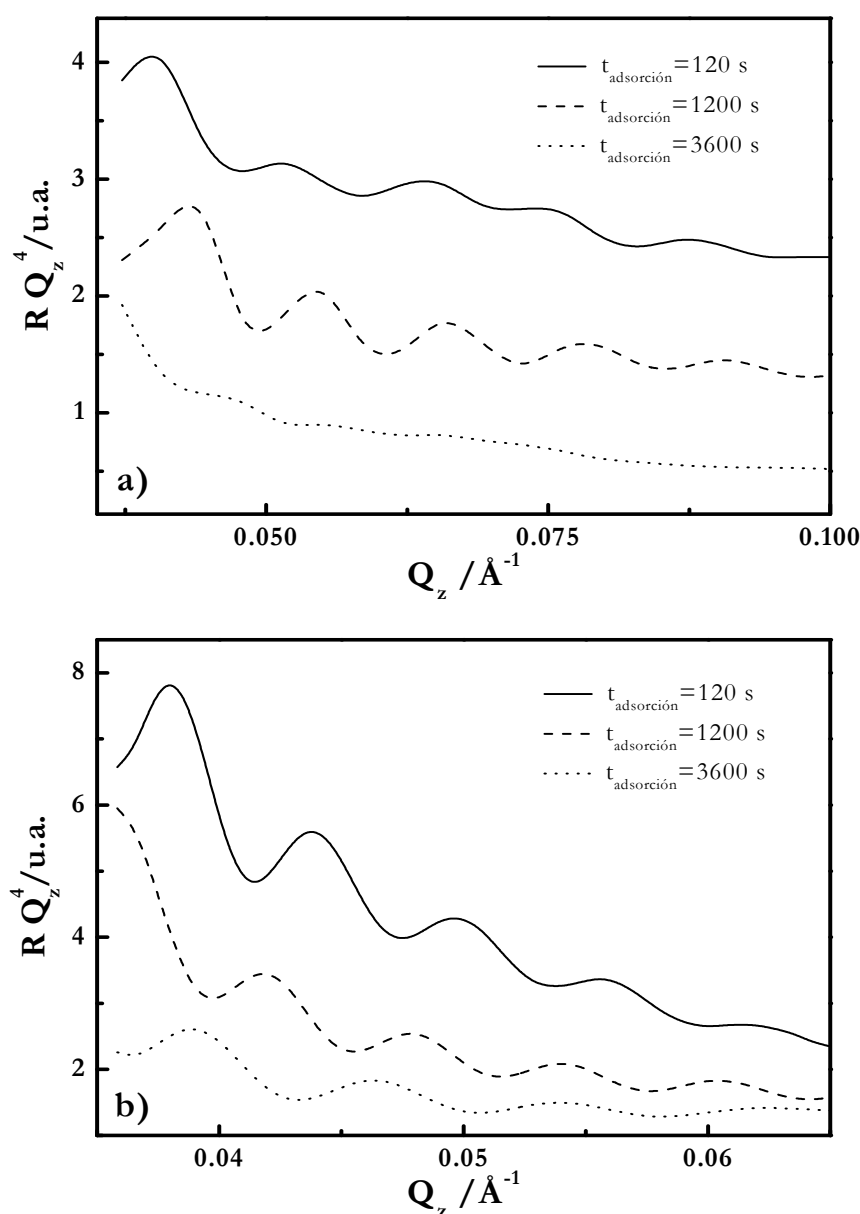


Figura 4.15 Efecto del tiempo de adsorción sobre el perfil de reflectividad de rayos X para multicapas tipo (PDADMAC+PSS)₁₂ construida con diferentes fuerzas iónicas. a) [NaCl]=100 mM. b) [NaCl]=500 mM.

Como se puede observar, las modulaciones de los perfiles de reflectividad de Rayos X, correspondientes a distintas fuerzas iónicas, están progresivamente más amortiguadas al incrementarse el tiempo de adsorción, este efecto está directamente relacionado con un incremento en la rugosidad de la multicapa, y por lo tanto una pérdida de estructura interna de la misma. Este resultado está en concordancia con los valores experimentales de rugosidad y ángulo de contacto observados para la multicapa adsorbida a una concentración de NaCl de 100 mM, (Figura 4.16).

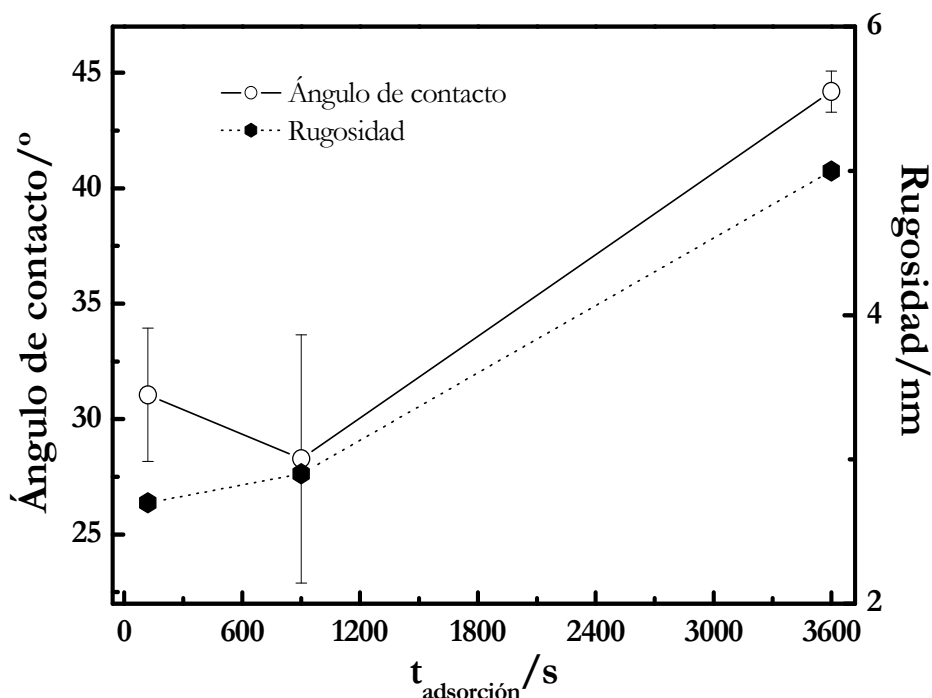


Figura 4.16 Ángulo de contacto y rugosidad para una multicapa construida a una fuerza iónica de 100 mM realizando la adsorción a diferentes tiempos.

Mediante el correspondiente modelado de los datos de reflectividad de Rayos X, de forma análoga a los resultados de reflectividad de neutrones, se puede obtener el espesor de la multicapa. Encontrándose, como se puede observar en la Tabla IV.6, un buen acuerdo entre los datos de espesor de Rayos X (h_{RX}) y los de reflectividad de neutrones (h_{NR}).

Tabla IV.6 Espesores obtenidos mediante técnicas de reflectividad, Rayos X y Neutrones, para multicapas de (PDADMAC+PSS)₁₂.

$c_{\text{NaCl}}/\text{mM}$	h_{RX}/nm	h_{NR}/nm
100	59 ± 3	---
500	95 ± 13	103 ± 6

Los resultados mostrados ponen de manifiesto la importancia de las condiciones de preparación en el proceso de construcción de las multicapas de polielectrolito. Junto

a lo anterior, los datos estructurales obtenidos permiten establecer un modelo de caja única para el análisis de los datos elipsométricos para el sistema aquí estudiado.

En la Figura 4.17 se muestra la evolución del espesor tanto acústico como óptico para multicapas de (PDADMAC+PSS)_n construidas a diferente fuerza iónica.

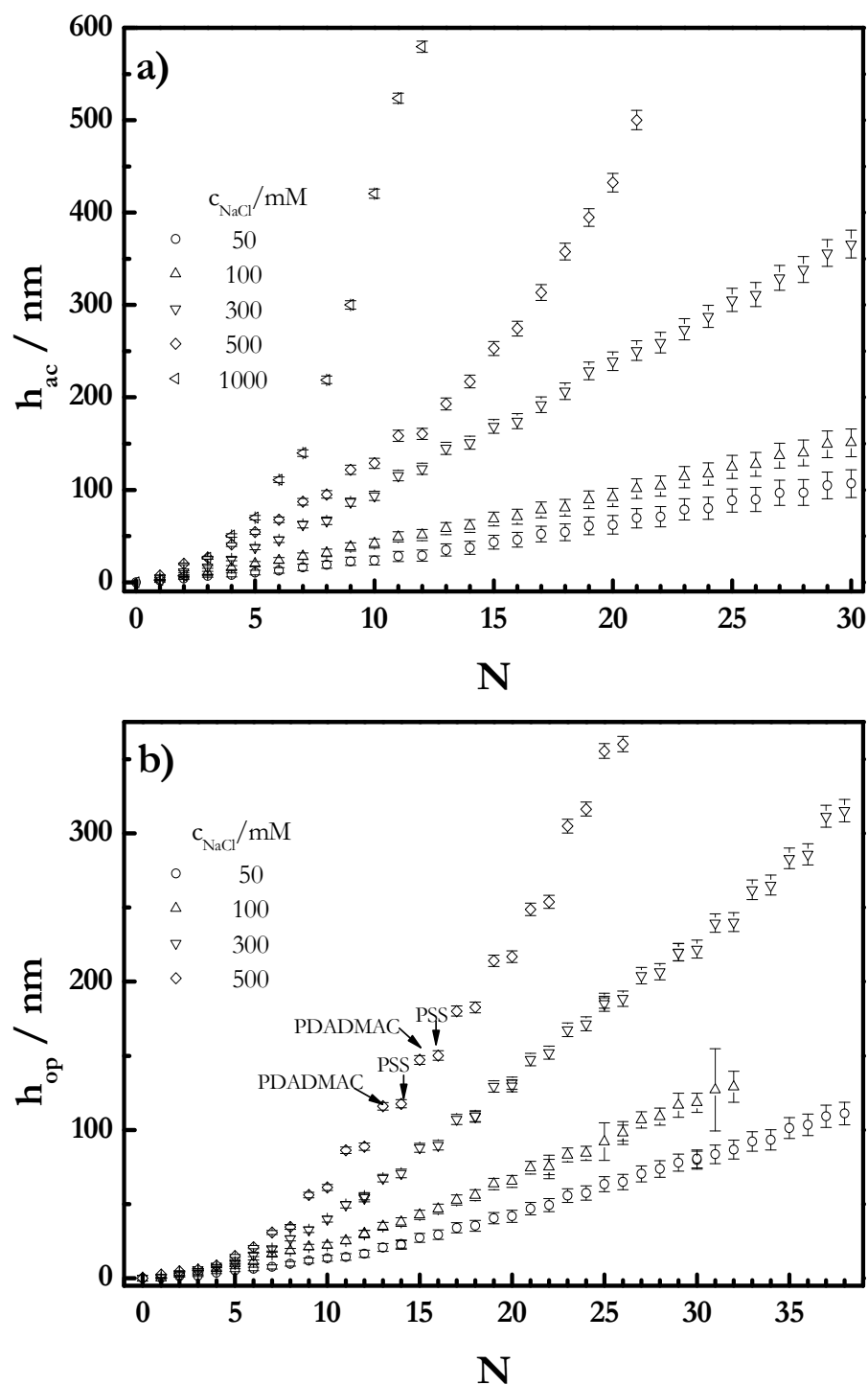


Figura 4.17 Evolución del espesor con el número de capas para multicapas de (PDADMAC+PSS) construidas a diferentes concentraciones de NaCl. a) Espesor acústico (QCM). b) Espesor óptico (elipsometría).

Los dos juegos de resultados mostrados en la Figura 4.17 presentan tendencias similares, sin embargo debe tenerse en cuenta que el espesor acústico incluye la cantidad de polímero adsorbida junto con el agua de hidratación asociada, mientras que el espesor óptico únicamente incorpora el polímero adsorbido. El incremento en la fuerza iónica, de las disoluciones empleadas en el ensamblaje, provoca un incremento en el espesor global de la película, el comportamiento es cualitativamente análogo al descrito en la literatura para distintos sistemas de multicapas.^{20, 45} El incremento de la fuerza iónica de las disoluciones hace que el PDADMAC pase de una conformación extendida a una conformación globular, tal y como se mostró en la Tabla IV.3; allí se discutió como el incremento de la concentración de sal provoca un aumento en el radio de la cadena polimérica, este cambio es menos acusado en el caso del PSS, y esto es lo que también reflejan los datos experimentales donde el crecimiento de las capas de PSS es prácticamente independiente de la concentración salina, fenómeno que se observa de manera más evidente en los resultados elipsométricos (Figura 4.17.b). La fuerza iónica tiene el efecto de incrementar el espesor de las multicapas como consecuencia de la deposición de cadenas poliméricas con una estructura más ovillada, tal y como se muestra en la Figura 4.17.

Retomando los resultados de reflectividad de neutrones, a pesar de no mostrar estructura interna al contrario que lo que ocurre para otras multicapas estudiadas en la literatura,^{27, 28} los valores obtenidos para el espesor (h_{NR}) por dicha técnica concuerdan con los obtenidos independientemente por elipsometría en disolución (h_{op}), como refleja la Tabla IV.7.

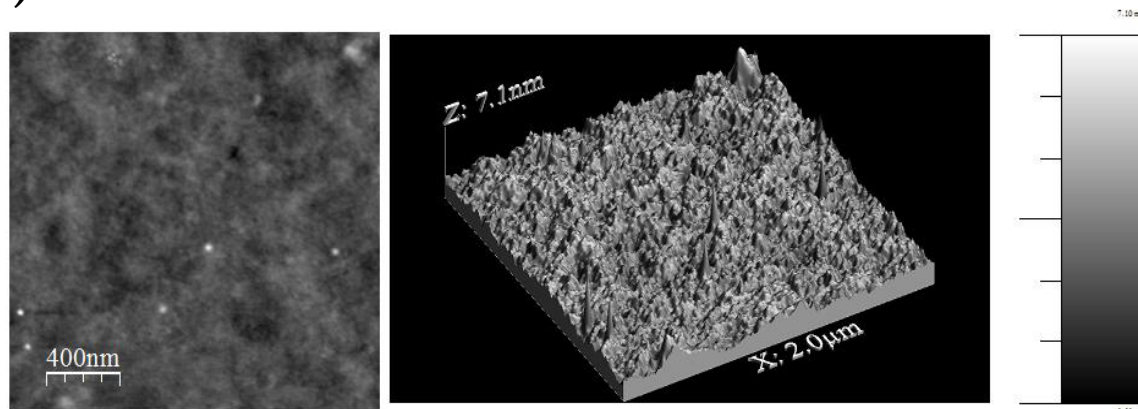
Tabla IV.7 Comparativa del espesor óptico y del espesor obtenido mediante reflectividad de neutrones para multicapas de (PDADMAC+PSS)₁₂ construidas a distintas fuerzas iónicas

c_{NaCl}/mM	h_{op}/nm	h_{NR}/nm
100	84±5	85±6
500	316±5	318±13

Volviendo a los efectos de las condiciones de ensamblaje sobre el crecimiento, el incremento de la fuerza iónica acentúa el carácter no-lineal del crecimiento de las multicapas.^{62, 63} En los experimentos reflejados en esta tesis ese carácter supralineal aparece para multicapas construidas a una $[NaCl]$ mayor de 0.3 M, en concordancia con los resultados de McAloney et al.³⁸ Generalmente el carácter supralineal del crecimiento está ligado a dos hechos: Por un lado al aumentar la fuerza iónica de las disoluciones las cadenas se depositan en una conformación más ovillada, lo que conduce a un incremento de rugosidad de las multicapas, como confirman los resultados de AFM (ver Figura 4.18 y Tabla IV.8), dicho incremento de rugosidad conduce a un incremento de masa adsorbida como consecuencia del incremento del

área superficial disponible. El segundo factor se produce como consecuencia del proceso de mezcla de las cadenas durante la formación de las películas, este proceso está favorecido por el incremento de la fuerza iónica y conduce a la formación de películas con una estructura interna tipo gel.³⁶ En esta estructura tiene lugar la reorganización interna de las cadenas poliméricas a lo largo de toda la estructura de la multicapa, conduciendo este proceso de mezcla a multicapas altamente desestructuradas.

a)



b)

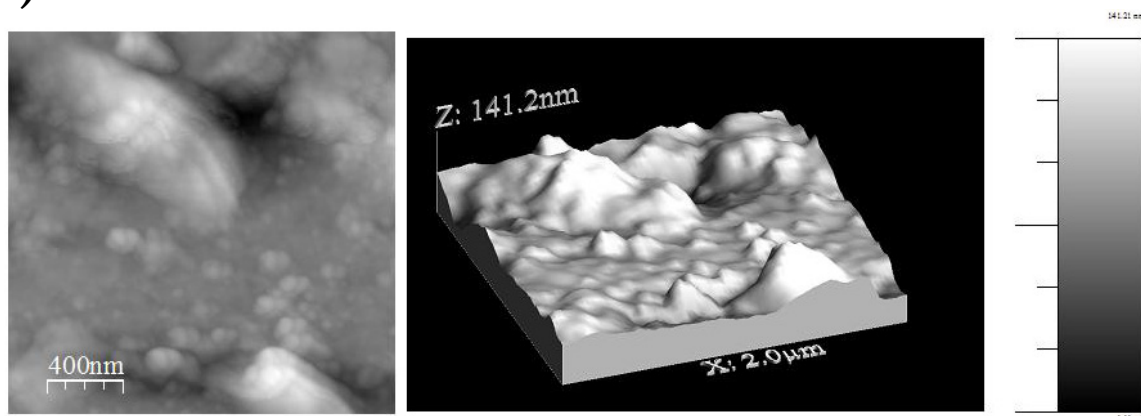


Figura 4.18 Imágenes de AFM ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$) obtenidas en modo Tapping de multicapas en *estado seco* construidas a distinta [NaCl]. a) Imagen 2D y Reconstrucción 3D para el caso de una multicapa de 30 capas construida a una concentración de NaCl de 100 mM b) Imagen 2D y Reconstrucción 3D para el caso de una multicapa de 9 capas construida a una concentración de NaCl de 500 mM.

Las imágenes de AFM, mostradas en la Figura 4.18, ponen de manifiesto el gran incremento de la rugosidad de las multicapas al aumentar la fuerza iónica. La inhomogeneidad superficial que se puede observar en la multicapa con 9 capas construida a una concentración de 0.5 M de NaCl, es mayor que la que corresponde a la multicapa con 30 capas construida a una concentración de NaCl de 100 mM, en consonancia con el hecho de que la propagación de rugosidad superficial está relacionada con el paso de crecimiento lineal a no-lineal. Los datos de rugosidad para distintas multicapas están recogidos en la Tabla IV.8.

Tabla IV.8 Rugosidad promedio, σ (error ± 2), obtenida de imágenes de AFM de multicapas en *estado seco* con diferente número de capas, N, y diferente concentración de NaCl

[NaCl]/mM	N	σ /nm
	7	6
100	12	4
	30	8
1000	9	18

De los resultados de la Tabla IV.4 se extrae que el crecimiento de las multicapas a baja fuerza iónica genera películas más planas que a alta fuerza iónica.

4.2.1.1.3 Sobrecompensación de carga

La fuerza directora para la formación de las multicapas es lo que se conoce como fenómeno de sobrecompensación de carga,^{64, 65} la inversión de carga es necesaria para la construcción de la multicapas con materiales cargados.⁶⁶ El fenómeno de la sobrecompensación consiste en que, durante el proceso de adsorción, la cantidad de polielectrolito que se adsorbe no es exactamente la cantidad requerida para neutralizar la carga de la superficie, sino que siempre se adsorbe material en exceso, lo que provoca una inversión en el signo de la carga superficial de la multicapa. Un procedimiento directo para observar la sobrecompensación de carga consiste en la monitorización del potencial superficial, $\Delta\zeta$, empleando una sonda Kelvin. Algunos ejemplos de medidas de potencial superficial se muestran en la Figura 4.19.

Como se puede ver en la Figura 4.19, la adsorción de capas de polielectrolitos de carga opuesta provoca una alternancia en el signo del potencial de superficie, para todos los casos estudiados. A pesar de la existencia de sobrecompensación en las multicapas, estas deben ser eléctricamente neutras desde un punto de vista macroscópico, y para alcanzar dicha electroneutralidad existen dos tipos de mecanismo.^{20, 67} El primero de ellos es el llamado mecanismo de compensación intrínseca, donde las cargas de una capa de polielectrolito (policación o polianión) son neutralizadas única y exclusivamente por las cargas del polielectrolito de carga opuesta de las capas adyacentes. En el segundo mecanismo las cargas de las cadenas poliméricas de capas adyacentes no son suficientes para alcanzar la electroneutralidad de la multicapa por lo que para llegar a un estado donde exista compensación de cargas es preciso que una cierta proporción de contraiones este presente en el interior de la multicapa, este es el mecanismo que se conoce como compensación extrínseca. El esquema de ambos mecanismos de compensación se muestran en la Figura 4.20.

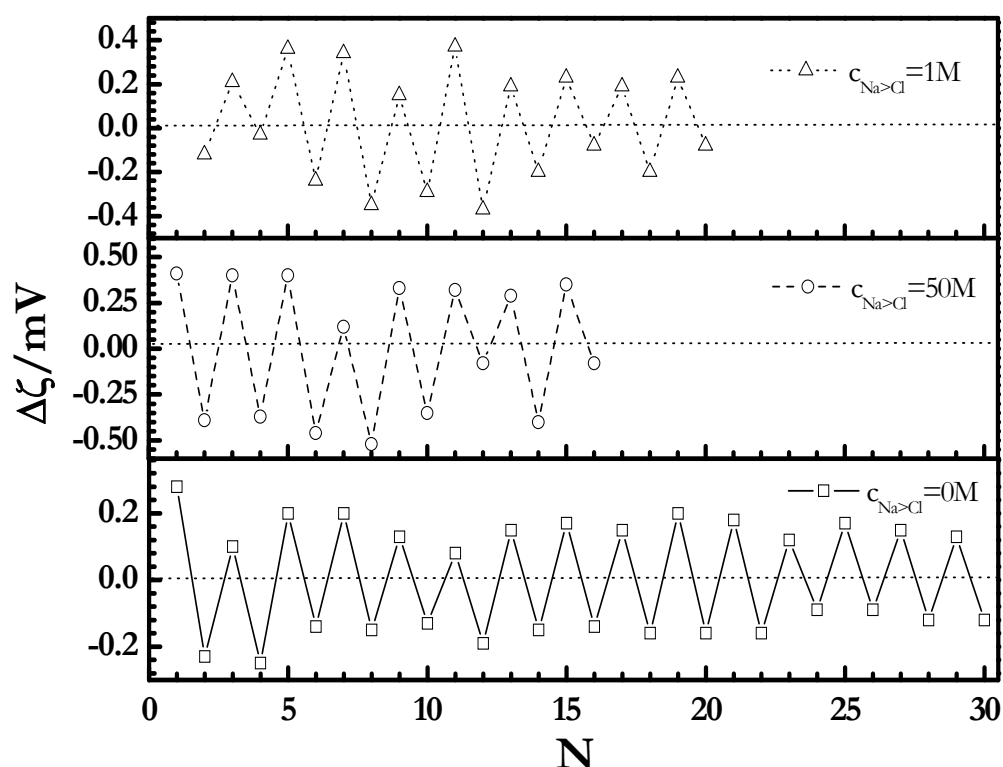


Figura 4.19 Cambios en el potencial de superficie con el número de capas para multicapas de (PDADMAC+PSS)_n construidas a diferentes concentraciones de NaCl.

La existencia de compensación estrictamente intrínseca conduce a multicapas donde la estequiometría es de tipo 1:1 (policación:polianión), mientras que en el caso de multicapas donde la compensación que se produce es extrínseca se pueden dar diversas estequiometrías, dependiendo de la concentración de contraiones que se precisen para alcanzar la compensación.

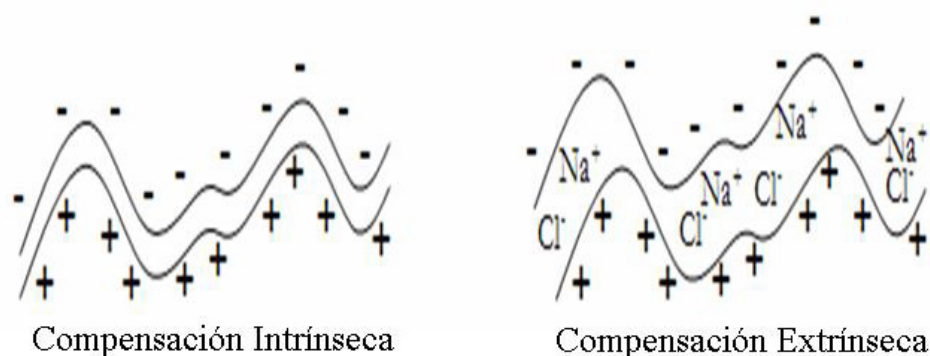


Figura 4.20 Esquema de los dos tipos de compensación que pueden aparecer en una multicapa de polielectrolitos.

Una indicación del mecanismo de compensación implicado en la construcción de las multicapas de (PDADMAC+PSS)_n, construidas a diferentes fuerzas iónicas, puede obtenerse a partir de la elipsometría. El procedimiento consiste en el cálculo de

la cantidad de polímero que se adsorbe en cada capa, utilizando el formalismo desarrollado por De Feijter et al.⁶⁸ que permite el cálculo de la concentración superficial de las capas adsorbidas, Γ , a partir de

$$\Gamma = \frac{(n_f - n_l)h_{op}}{(dn/dc)_T} \quad (4.7)$$

donde n_f es el índice de refracción de la película depositada (obtenido del análisis de los datos elipsométricos), n_l es el índice de refracción de la disolución, h_{op} es el espesor de la multicapa obtenido por elipsometría y $(dn/dc)_T$ es la variación del índice de refracción de la disolución con la concentración de polímero a temperatura constante. Los valores de $(dn/dc)_T$ obtenidos a 25° C para PDADMAC y PSS fueron de 0.213 cm³·g⁻¹ y 0.178 cm³·g⁻¹, respectivamente. A partir de la concentración superficial se puede obtener la densidad superficial de monómeros, ρ_{mon} , mediante la ec.(4.8)

$$\rho_{mon} = \frac{N_{Av}\Gamma}{M_w} \quad (4.8)$$

donde M_w es la masa molecular de los monómeros, y N_{Av} es el número de Avogadro.

Una representación de la densidad de monómeros para las diferentes capas se muestra en la Figura 4.21. Como se puede ver, para todos los casos estudiados, se observan dos regiones de compensación claramente diferenciadas dependiendo del número de capas.

A número de capas pequeño, el mecanismo de compensación se podría considerar intrínseco con una cantidad de monómeros adsorbidos para ambos polielectrolitos similar, esto implica que la compensación de carga se alcanza por el apareamiento entre cadenas de distinto signo de capas adyacentes. Sin embargo, al aumentar el número de capas la cantidad de monómeros que se adsorben en capas contiguas de cada uno de los polímeros es distinta, este efecto se ve más acusado al aumentar la fuerza iónica; esto implica un mecanismo de compensación extrínseca en la multicapa, lo que conlleva la presencia de contraiones en el interior de la multicapa para conseguir la neutralidad. La relación de monómeros encontrada en la zona extrínseca para ambos polímeros se muestra en la Figura 4.22.

Como se puede observar en la Figura 4.22 la concentración de monómeros de ambos polielectrolitos en la zona extrínseca es diferente, además mientras que para las capas de PSS la cantidad de materia adsorbida es independiente de la fuerza iónica, en el caso del PDADMAC existe una relación cuasi-lineal entre la cantidad de monómeros adsorbidos y la fuerza iónica.²¹ El valor constante de la cantidad de PSS adsorbida puede estar relacionada con el limitado efecto que la fuerza iónica tiene sobre la

conformación de este polímero, en disolución, como se discutió anteriormente.

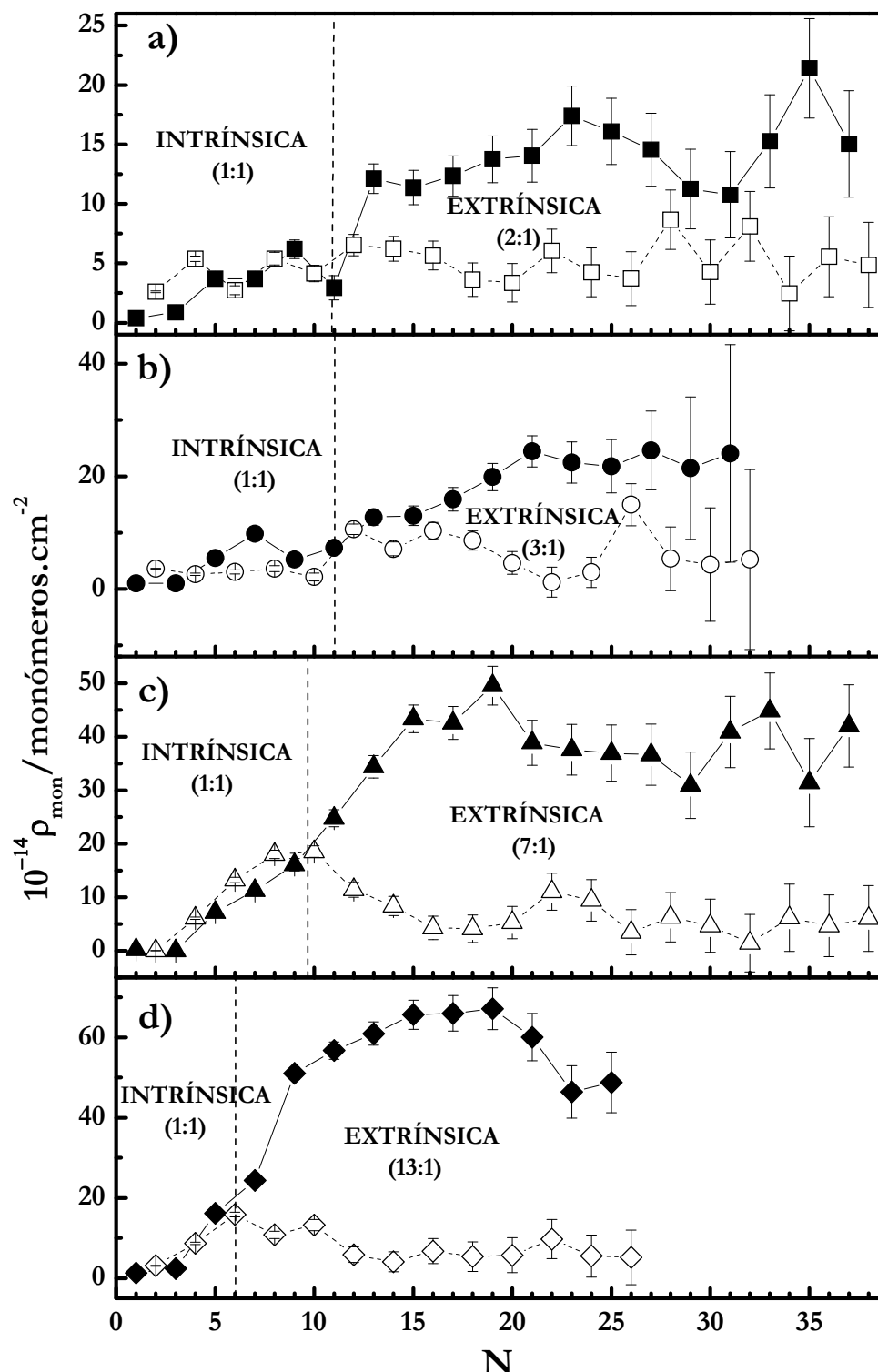


Figura 4.21 Densidad superficial de monómeros con respecto al número de capas para PDADMAC (símbolos sólidos) y PSS (símbolos vacíos) en multicapas construidas con distinta fuerza iónica. Las gráficas identificadas por sus símbolos representan distintas $[\text{NaCl}]$: a) \square 50 mM. b) \circ 100 mM. c) Δ 300 mM. d) \diamond 500 mM. En la zona intrínseca los valores para ambos polielectrolitos son similares mientras que en la zona extrínseca los valores son diferentes en función de que se adsorba PDADMAC y PSS (las líneas son meras guías visuales).

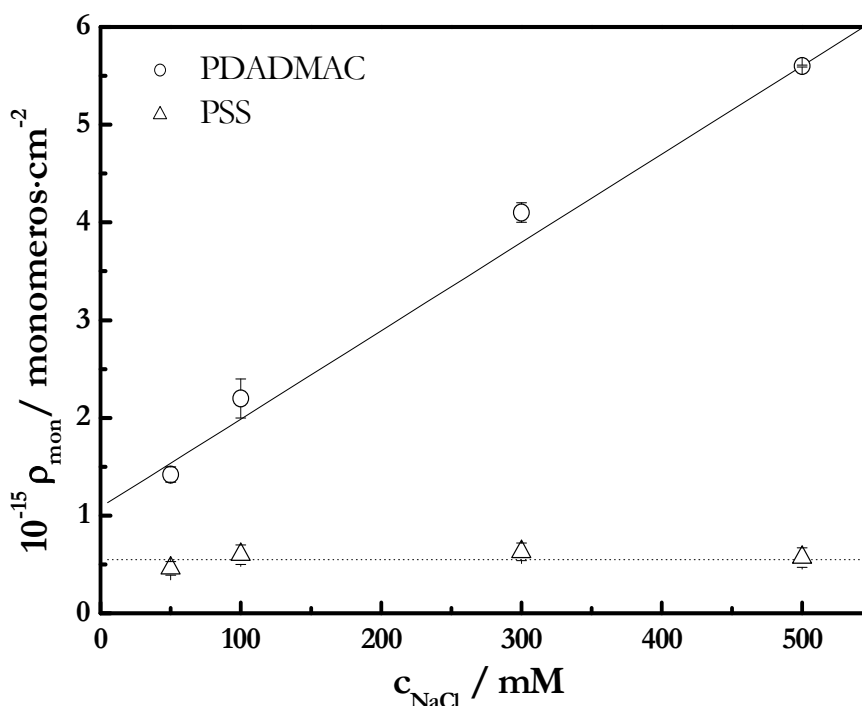


Figura 4.22 Densidad superficial de monómeros, en la zona de compensación extrínseca, para policación y polianión en multicapas de $(\text{PDADMAC}+\text{PSS})_n$ construidas a diferentes fuerzas iónicas (las líneas son meras guías visuales).

Una variable que refleja adecuadamente el grado de compensación en la zona extrínseca, es la denominada relación de compensación, R_{comp} , definida como

$$R_{\text{comp}} = \frac{\rho_{\text{PDADMAC}}}{\rho_{\text{PSS}}} \quad (4.9)$$

donde ρ_{PDADMAC} y ρ_{PSS} son las densidades superficiales de monómeros de PDADMAC y PSS, respectivamente, en la multicapa. Los resultados se muestran en la Figura 4.23, un valor $R_{\text{comp}} \neq 1$ implica compensación extrínseca, quedando patente el incremento del grado de compensación extrínseca al aumentar la fuerza iónica.

Otro procedimiento para obtener información sobre el tipo de compensación es la representación de ΔD frente a $(\Delta f/v)$, para el tercer sobretono ($v=3$), de los resultados de QCM. Tal y como se muestra en la Figura 4.24, este tipo de representación permite obtener una visión sobre las fuerzas que dirigen el proceso de ensamblaje, esto se debe al hecho de que la representación del factor de disipación con respecto a la variación de frecuencia, es equivalente a representar la evolución de las energías implicadas (definición del factor de disipación) con respecto a la cantidad de materia adsorbida (una explicación en detalle del significado de estas curvas se presenta en el Capítulo 3).^{69, 70}

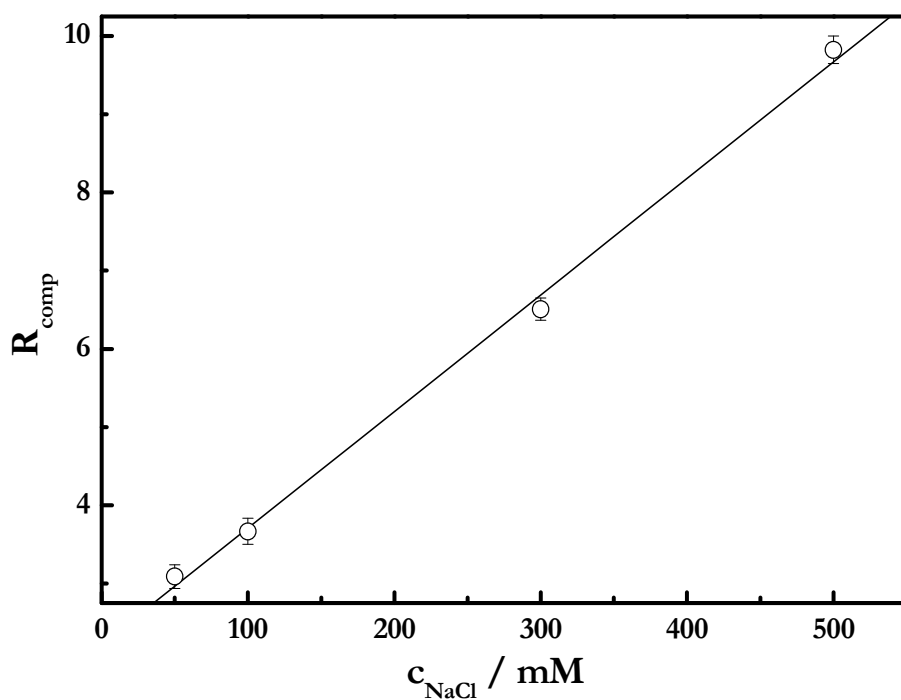


Figura 4.23 Relación de compensación para multicapas de (PDADMAC+PSS)_n construidas a diferentes fuerzas iónicas (las líneas son meras guías visuales).

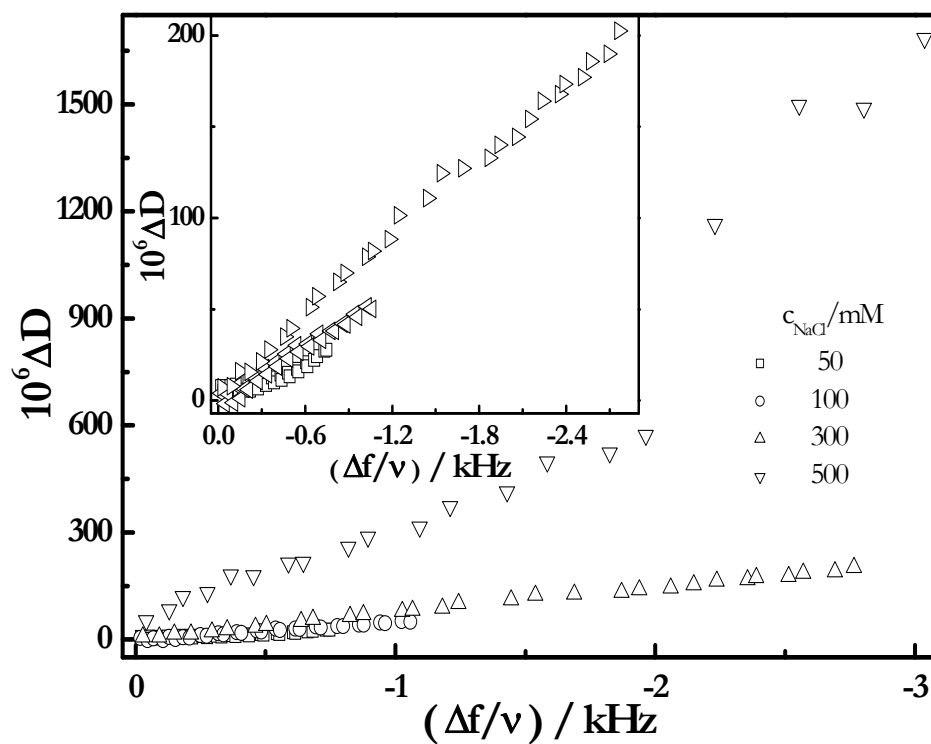


Figura 4.24 Representación de los resultados de D-QCM en la forma ΔD frente a $(\Delta f/v)$ para el tercer sobretodo ($v=3$) en multicapas de (PDADMAC+PSS)_n construidas a diferentes fuerzas iónicas.

El incremento en el factor de disipación que se observa con el aumento del espesor de las multicapas (fuerzas iónicas más elevadas), indica la importante contribución de los factores energéticos en el proceso de ensamblaje, en condiciones de alta fuerza iónica. Se puede concluir que el peso del factor entrópico, debido a la liberación de contraiones, pierden importancia al incrementarse la fuerza iónica de las disoluciones, empleadas para el ensamblaje. Esto hace que el mecanismo de compensación extrínseca sea predominante al incrementar la concentración de NaCl.

4.2.1.1.4 Contenido en agua de las multicapas

La adsorción de cadenas poliméricas y contraiones desde la disolución conduce a la formación de películas altamente hidratadas; de esta manera al analizar la cantidad de material adsorbido empleando la técnica D-QCM, la masa que se obtiene incluye el disolvente asociado a la película. Esto permite que se pueda estimar el contenido de agua en las multicapas depositadas⁷¹ mediante la comparación de los resultados obtenidos en los experimentos de D-QCM y de elipsometría.

Para todos los casos estudiados se encuentra que el espesor acústico es siempre superior al óptico. En la Figura 4.25 se muestra un ejemplo típico de las diferencias de espesor obtenidas mediante elipsometría y D-QCM, durante el proceso de crecimiento de una multicapa, así como las diferencias encontradas en el espesor global, para multicapas construidas a diferentes fuerzas iónicas.

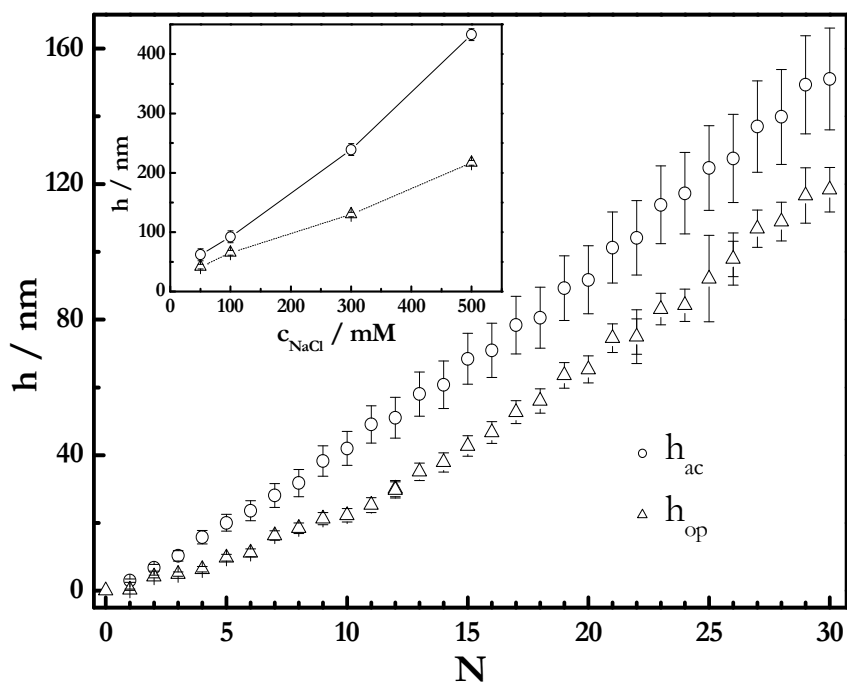


Figura 4.25 Comparativa entre el espesor acústico y el espesor óptico de una multicapa de (PDADMAC+PSS)_n construida a una [NaCl]=100 mM. La figura insertada corresponde a los espesores para multicapas de 10 bicapas construidas a diferentes concentraciones de NaCl (las líneas son meras guías visuales).

Las diferencias observadas entre espesor óptico y acústico en la Figura 4.25, permiten realizar la estimación del contenido en agua de las multicapas siguiendo el procedimiento propuesto por Halthur et al.⁷¹ en su estudio de multicapas de polipéptidos, según este método la fracción de agua en la multicapa, X_w , viene dada por,

$$X_w = \frac{h_{ac} - h_{op}}{h_{ac}} \quad (4.10)$$

donde h_{ac} y h_{op} son los espesores acústico y óptico, respectivamente. La Figura 4.26 muestra la dependencia del contenido de agua con el número de capas, calculado según la ec.(4.10). Los datos mostrados son similares para todas las fuerzas iónicas estudiadas, apareciendo un alto contenido de agua para bajo número de capas que va disminuyendo según la multicapa crece. Esta disminución en el valor de X_w se produce hasta alcanzar un valor límite que suele aparecer alrededor de $N \sim 20$, existiendo una tendencia al aumento de dicho valor asintótico con la fuerza iónica,^{72, 73} dicho incremento en el valor límite del contenido en agua se encuentra relacionado con la distinta conformación de las cadenas poliméricas dependiendo de la fuerza iónica de la disolución, estas diferentes conformaciones conducen a que durante la formación de las multicapas la complejación de las cadenas produzca un diferente grado de expulsión de agua de la estructura, disminuyendo esta expulsión al aumentar la fuerza iónica, de acuerdo con lo previamente observado en el comportamiento del factor de disipación.

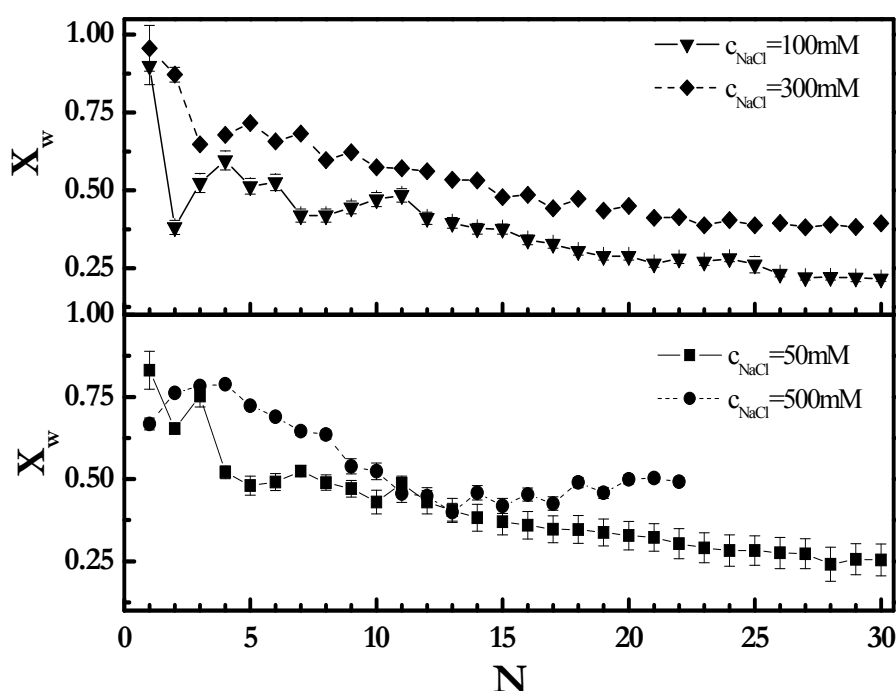


Figura 4.26 Contenido en agua, fracción en peso, para multicapas construidas a distintas fuerzas iónicas, los puntos son los datos calculados (las líneas son meras guías visuales).

La Tabla IV.9 muestra valores del contenido en agua para multicapas construidas a distintas fuerzas iónicas y con distinto número de capas.

Tabla IV.9 Contenido en agua para multicapas de (PDADMAC+PSS)_n con distinto número de capas construidas empleando distinta fuerza iónica.

$c_{\text{NaCl}}/\text{mM}$	X_w (5 Bicapas)	X_w (10 Bicapas)	X_w (15 Bicapas)
50	0.4	0.3	0.2
100	0.5	0.3	0.2
300	0.6	0.4	0.4
500	0.5	0.5	----

Es razonable suponer que el alto contenido en agua observado en las primeras capas, es consecuencia de la formación de estructuras altamente inhomogéneas sobre el sustrato, como consecuencia de que la adsorción de las cadenas se produce generando “islas”,⁷⁴ es decir, bloques de polímero aislados sobre la superficie, esto ha sido confirmado por imágenes de AFM y un ejemplo de las mismas se muestra en la Figura 4.27.

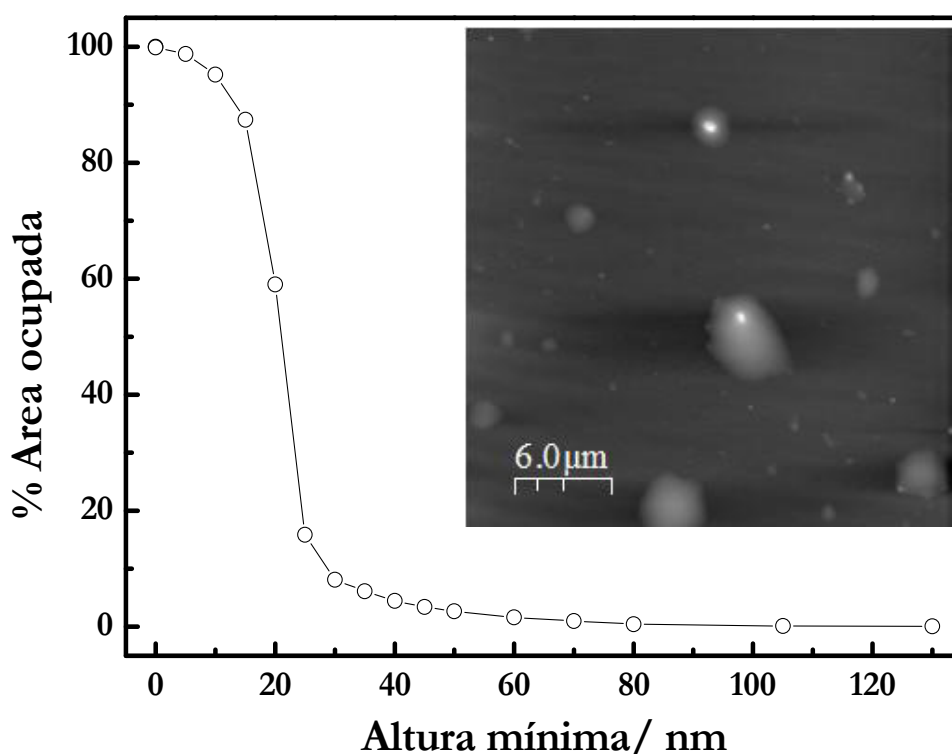


Figura 4.27 Gráfica de la distribución de alturas mínimas, obtenidas de la imagen de AFM (30x30 μm²), vista superior (modo Tapping), de una película de PDADMAC (c_{NaCl} =100 mM) adsorbida directamente sobre el sustrato.

Como se puede observar de la imagen de la Figura 4.27 la adsorción de la

primera capa genera una estructura altamente inhomogénea, como consecuencia, en parte, de la repulsión Coulombica que se existe entre las cadenas.⁷⁵ Tras la adsorción de la primera capa (PDADMAC), la siguiente capa polimérica (PSS en el caso estudiado) se adsorbe preferentemente sobre las cadenas de polielectrolito preexistentes, lo que permite que la siguiente capa de polímero (PDADMAC) pueda adsorberse recubriendo las zonas vacías del sustrato, además de adsorberse sobre las cadenas de PSS, previamente depositadas. Este mecanismo explica el descenso que se produce en el contenido en agua en las primeras capas, según se va recubriendo la superficie completa del sustrato, produciéndose un aumento de la densidad de las películas depositadas y dando lugar a que se alcance un valor límite de contenido en agua a alto número de capas.⁷⁶ El modelo de la adsorción de las primeras capas se esquematiza en la Figura 4.28 Este tipo de crecimiento de las primeras capas adsorbidas se identifica con el modelo de tres zonas del crecimiento de las multicapas.^{56, 77}

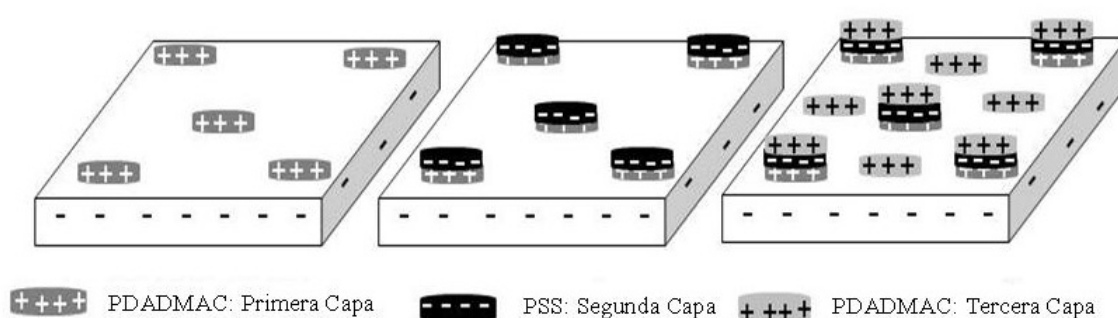


Figura 4.28 Esquema de crecimiento de las primeras capas de una multicapa de (PDADMAC+PSS)_n.

Otra observación destacable en los datos de contenido en agua, de la multicapa, es la existencia de un efecto par-impar correlacionado con la complejación e interpenetración de las capas, discutido anteriormente en relación con el análisis del factor de disipación en las multicapas.

El alto grado de hidratación que presentan las multicapa, se refleja en las diferencias existentes entre el espesor de la muestra en estado *seco* (determinado por reflectividad de Rayos X) y su valor cuando la multicapa está en “disolución” (determinado por elipsometría), tal y como ilustra la Figura 4.29. Resultados semejantes se obtienen al comparar los espesores obtenidos a partir de reflectividad de neutrones y elipsometría (Tabla IV.10).

Los resultados mostrados en la Figura 4.29 muestran un incremento de las diferencias entre el espesor en seco (determinado por Rayos X) y el espesor hidratado (determinado por elipsometría), la explicación de este comportamiento viene dada por los problemas que conlleva el análisis de los resultados para muestras de bajo número

de capas, al incrementar el espesor se obtiene en todos los casos un valor constante de contenido en agua de 0.35 ± 0.08 , en concordancia con los datos anteriormente mostrados para multicapas similares.

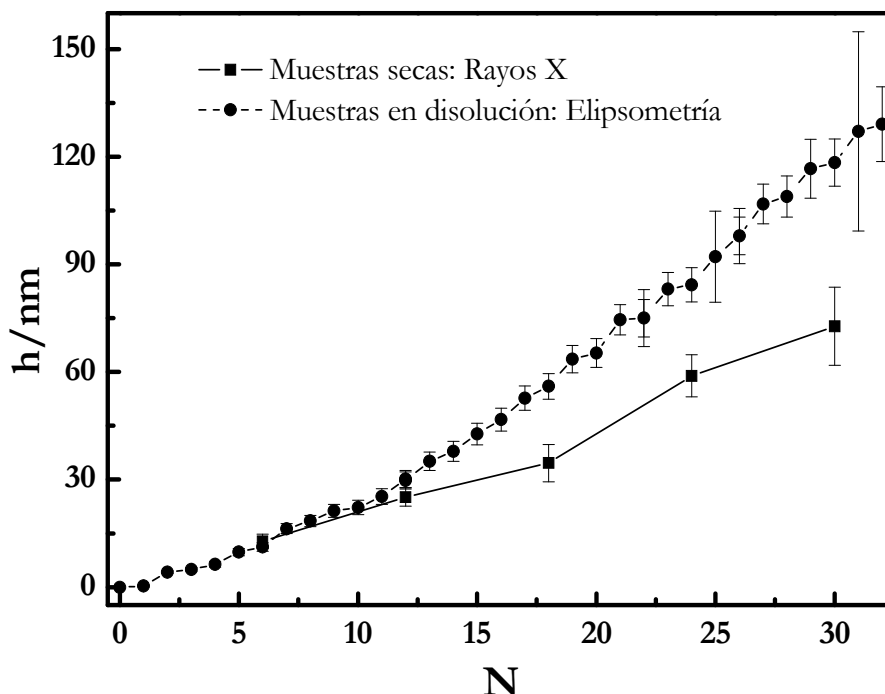


Figura 4.29 Comparativa del espesor en disolución y estado seco de una multicapa de (PDADMAC+PSS)_n construidas a una concentración de NaCl de 100 mM.

Tabla IV.10 Comparativa del espesor en seco y en disolución de una multicapa de (PDADMAC+PSS)₁₂ con 12 bicapas construida a una concentración de NaCl de 500 mM.

$h_{\text{seco}}/\text{nm}$	$h_{\text{húmedo}}/\text{nm}$
103±10	318±13

Los resultados de reflectividad de neutrones, anteriormente discutidos, aportan además de la información estructural una estimación del contenido en agua de las películas estudiadas. Para obtener dicha información, es necesario conocer las longitudes de dispersión de neutrones (SLD, ρ) de la multicapa, del disolvente y de los polímeros puros (esta información en el caso del disolvente y de los polímeros se ha obtenido con ayuda de la calculadora de SLD del NIST).⁷⁸ El valor del SLD de la multicapa se obtiene a partir de

$$\rho_{\text{PEM}} = \rho_s X_w + \rho_{\text{pol}}(1 - X_w) \quad (4.11)$$

donde ρ es la longitud de dispersión y los subíndice PEM, s y pol hacen referencia a la multicapa (valor obtenido de la modelización de los datos de reflectividad), el

disolvente y el valor promedio de los polímeros que constituyen la multicapa (ya se ha comentado anteriormente la ausencia de estructuración interna en las multicapas), respectivamente. En la Tabla IV.11 se muestra los valores de las SLD para los polímeros puros y los disolventes (H₂O y D₂O).

Tabla IV.11 Tabla resumen de SLD para los distintos compuestos.

Compuesto	SLD, $\rho/10^6 \text{Å}^{-2}$
H ₂ O	-0.56
D ₂ O	6.35
PDADMAC	0.35
PSS-h ₇	1.19
PSS-d ₇	2.80

Los resultados obtenidos mediante experimentos de reflectividad de neutrones concuerdan dentro de la incertidumbre experimental con los datos obtenidos mediante la comparación de los resultados obtenidos por D-QCM y elipsometría (ver Tabla IV.12).

Tabla IV.12 Comparación del contenido en agua (fracción de masa) en forma de porcentaje de agua en la multicapa por combinación de elipsometría y D-QCM y por la modelización de los resultados de reflectividad de neutrones (donde N es el número de capas).

[NaCl]/mM	N	D-QCM+Elipsometría	Reflectividad de neutrones
100	24	0.3	0.3
500	21	0.5	----
500	24	----	0.6

Existe un método alternativo para realizar el cálculo de contenido en agua, propuesto por de Ball et al.,⁷⁹ según este método es posible obtener información del contenido en agua de las multicapas adsorbidas en una interfase, a partir de la combinación de datos elipsométricos y de $(dn/dc)_T$, utilizando las siguientes ecuaciones,

$$\left(\frac{dn}{dc}\right)_T = \frac{(n_p - n_s)}{\rho_p} \quad (4.12)$$

y

$$n_f = X_w n_p + (1 - X_w) n_s \quad (4.13)$$

donde $(dn/dc)_T$ es el índice de refracción diferencial, ρ_p es la densidad del polímero

$(1.2 \pm 0.1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3})^{20}$, n_p es el índice de refracción del polímero, n_s es el índice de refracción del disolvente (en el caso estudiado el de la disolución acuosa), y n_f es el índice de refracción de la película obtenido de las medidas de elipsometría (ver Figura 4.11). Los resultados obtenidos por este método (Método 2) concuerdan con los anteriormente mostrados (Método 1), tal y como lo demuestran los resultados mostrados, como ejemplo, en la Tabla IV.13.

Tabla IV.13 Comparativa de los valores de contenido en agua obtenidos por los dos métodos para multicapas de (PDADMAC+PSS)_n con nueve biacapas adsorbidas sobre un sólido.

[NaCl] /mM	X _w (método 1)	X _w (método 2)
100	0.30±0.01	0.2±0.1
300	0.47±0.01	0.3±0.1

4.2.1.1.5 Propiedades mecánicas

El estudio de las propiedades mecánicas de las multicapas es esencial de cara a sus posibles aplicaciones. Una primera aproximación al estudio de las propiedades de las multicapas consiste en el análisis del comportamiento de las variaciones de frecuencia de los armónicos del cristal de cuarzo y del factor de disipación, como ya fue indicado anteriormente. En la Figura 4.30 se muestra una representación de $(-\Delta f/\nu)$ frente al número de capas (N) para la misma multicapa medida tanto en *disolución* como *seca*.

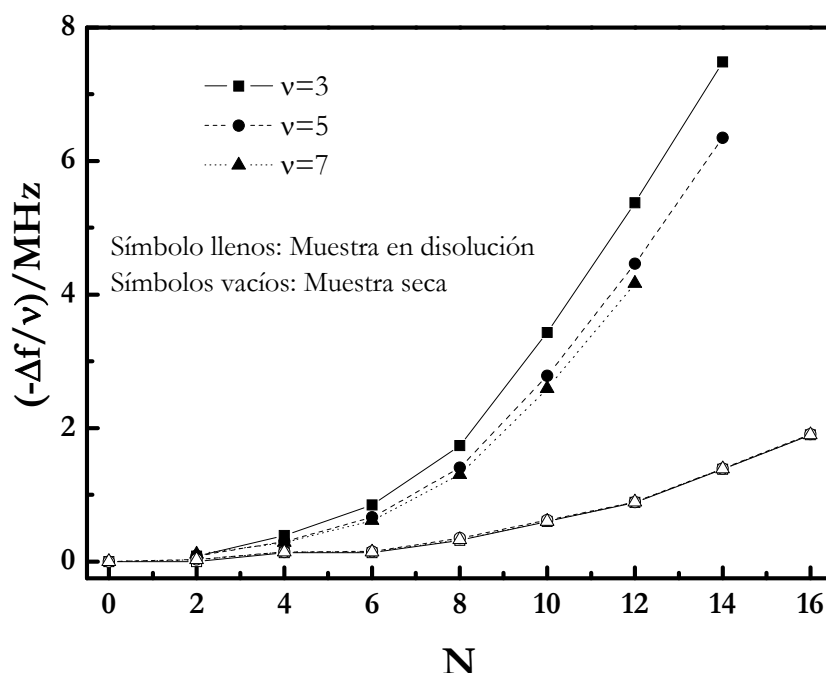


Figura 4.30 Comparativa de la evolución de la frecuencia de los diversos armónicos del cristal de cuarzo con el número de capas para una multicapa de (PDADMAC+PSS)_n construida a una concentración de NaCl de 1 M, medida en disolución y en seco.

Como se puede observar en la Figura 4.30, los distintos armónicos no colapsan en una curva maestra en disolución mostrando un alto carácter viscoelástico, debido al efecto plastificante del agua, sin embargo, cuando se observan las multicapas en seco los distintos armónicos colapsan en una curva maestra lo que implica una multicapa rígida. Otro hecho observable en estos resultados comparativos es el aporte del agua en forma de cantidad de materia adsorbida en la multicapa.

Alternativamente las propiedades mecánicas se pueden analizar a partir de las componentes real, G' , e imaginaria, G'' , del modulo complejo de cizalla, obtenidas del análisis de los datos de D-QCM, como se muestra en la Figura 4.31.

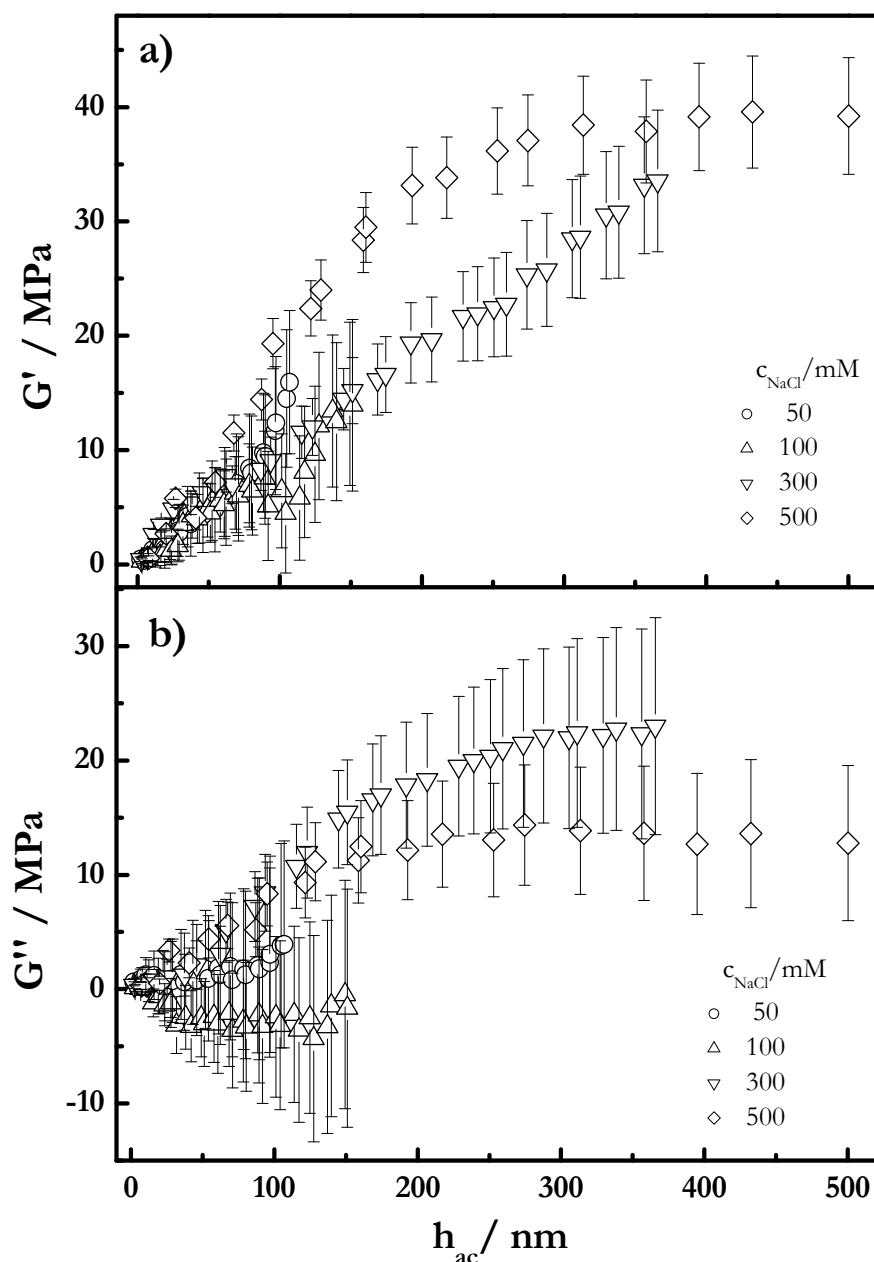


Figura 4.31 Propiedades mecánicas de multicapas de (PDADMAC+PSS)_n construidas a diferentes concentraciones de NaCl. a) G' frente a h_{ac} . b) G'' frente a h_{ac} .

Los resultados de la Figura 4.31 muestran un comportamiento eminentemente elástico para multicapas construidas a bajas fuerzas iónicas ($G''=0$), sin embargo, al incrementarse esta aparecen contribuciones viscosas en el comportamiento mecánico de las películas. Para todas las multicapas de (PDADMAC+PSS)_n los valores obtenidos de G' y G'' adoptan valores en la zona de los MPa, lo que se corresponde con la región *rubbery* de polímeros. Este comportamiento es razonable dado que las multicapas tienen un alto contenido en agua y por tanto se encuentran plastificadas (ver Figura 4.26).

Volviendo a los valores de G' y G'' de la Figura 4.31, se puede decir que el valor de G' puede considerarse independiente de la fuerza iónica, observándose un crecimiento dependiente del espesor en G' y no de la fuerza iónica, hasta alcanzar un valor de espesor de alrededor de 100 nm, a partir de este valor se produce un incremento en la componente elástica con la [NaCl].

El incremento observado en G'' , para altos valores de [NaCl], se puede explicar teniendo en cuenta que a dichas concentraciones las multicapas crecen de forma exponencial, con conformaciones de las cadenas altamente ovilladas, existiendo por tanto gran cantidad de bucles y colas de las cadenas poliméricas hacia la disolución, lo que aumenta la componente de pérdidas del modulo de cizalla. Otro hecho destacable es que para valores altos de [NaCl], G'' es muy próxima a G' , lo que es característico del comportamiento mecánico de un gel.⁸⁰ Esto concuerda con la alta movilidad esperable de las cadenas en la zona de crecimiento exponencial de las multicapas^{36, 37} y con el alto contenido en agua de las mismas.

4.2.1.1.6 Respuesta de las multicapas a un estímulo osmótico

Una vez construidas las multicapas, los cambios de fuerza iónica de la disolución externa pueden inducir cambios en la estructura interna dirigidos por perturbaciones del equilibrio osmótico. En este estudio se ha partido de multicapas contruidas sustituyendo el medio salino que rodea a la multicapa por agua pura. En este proceso se monitorizaron los cambios de espesor sufridos por la multicapa, y posteriormente se realizó el proceso inverso (sustitución del agua pura por una disolución de igual fuerza iónica que la empleada durante la construcción). En ambos procesos de intercambio se esperó hasta alcanzar el equilibrio osmótico, es decir hasta la obtención de valores constantes de los ángulos elipsométricos.

A bajas fuerzas iónicas no aparece ningún efecto sobre la estructura de la multicapa, sin embargo en los casos en los que la multicapa fue construida desde disoluciones de alta fuerza iónica se observan notables cambios en el espesor de las multicapas. Estos cambios, en todos casos estudiados, son reversibles, es decir al volver a enfrentar a la multicapa con la disolución de partida, esta vuelve a su estado

original. Algunos de los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.32.

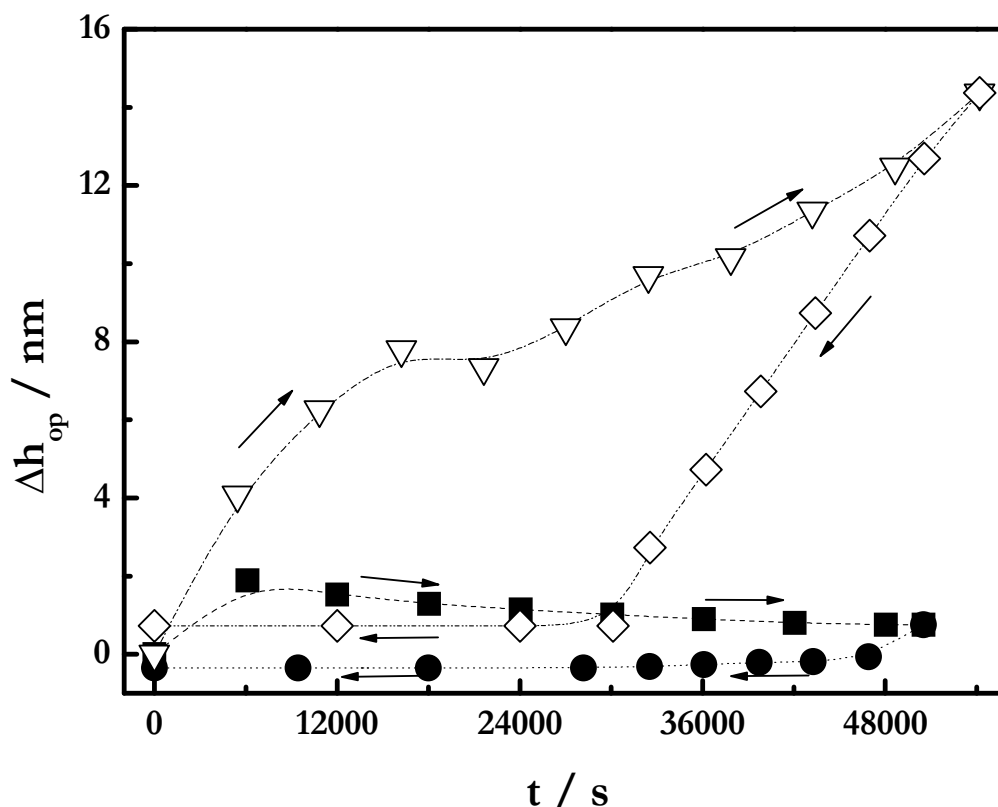


Figura 4.32 Cambio de espesor observado durante el proceso de intercambio de disolvente para dos multicapas construidas con dos [NaCl]. ■ y ● representan los cambios en el espesor cuando la solución salina es sustituida por agua y el proceso inverso respectivamente para una multicapa construida con [NaCl]=100mM. ▽ y ◇ representan los cambios en el espesor en el cambio de la solución salina por agua pura y el proceso inverso respectivamente para una multicapa construida con una [NaCl]=300mM.

Como se indicó anteriormente, al construir las multicapas desde una disolución de elevada fuerza iónica el espesor es varias veces superior al obtenido a baja fuerza iónica. Para multicapas originalmente construidas a elevadas fuerzas iónicas, al disminuir la fuerza iónica sería esperable que la multicapa se aproximara al estado de una construida a baja fuerza iónica. Sin embargo, el efecto que se observa en los experimentos es el opuesto, produciéndose un hinchamiento de la multicapa, estos resultados se muestran en la Tabla IV.14.

El comportamiento observado se puede interpretar como un efecto de *stress* osmótico, inducido como consecuencia de la diferencia de fuerza iónica entre el interior y el exterior de la multicapa, conduciendo a un hinchamiento (o contracción) de la misma. En otras palabras, se podría decir que el cambio de fuerza iónica conduce a diferencias de potencial químico de los iones entre el interior y el exterior de la multicapa, lo que conduce a un hinchamiento de la multicapa, como resultado del proceso de intercambio de pares iónicos y disolvente entre la multicapa y la disolución.

Este proceso continúa hasta que se igualan los potenciales químicos, es decir se alcanza el equilibrio. Esta interpretación viene apoyada en el hecho de que las muestras, construidas con disoluciones de baja fuerza iónica, no experimentan ningún cambio en el espesor al aumentar o disminuir la fuerza iónica de la disolución que las rodea. Esto es una consecuencia directa de la existencia de un bajo grado de compensación extrínseca en la multicapa, que hace que en el interior de la multicapa la concentración de contraiones sea muy baja, no siendo suficiente para provocar una gran diferencia en el potencial químico que conduzca a un proceso de hinchamiento. Sin embargo, en el caso de multicapas construidas desde disoluciones de elevada fuerza iónica la concentración de contraiones en el interior de las películas es muy elevado (compensación extrínseca), produciendo los cambios de fuerza iónica diferencias en el potencial químico que conducen a procesos de hinchamiento-deshinchamiento de las multicapas. El movimiento de los contraiones en la multicapa se encuentra favorecido por la mayor porosidad que presentan las multicapas construidas a elevada fuerza iónica.

Tabla IV.14 Tabla resumen de los resultados obtenidos en los experimentos de cambio de fuerza iónica.

[NaCl] /mM	N	hop/nm	Δ hop/nm	%hop	Condiciones
50	38	111 \pm 8	---	---	Inicial (c_{NaCl} =50mM)
		110	-1	-0.9	H ₂ O (c_{NaCl} =0mM)
		109	-2	-1.8	Final (c_{NaCl} =50mM)
100	32	129 \pm 10	---	---	Inicial (c_{NaCl} =100mM)
		130	+1	+0.8	H ₂ O (c_{NaCl} =0mM)
		129	+0	+0	Final (c_{NaCl} =100mM)
300	38	315 \pm 8	---	---	Inicial (c_{NaCl} =300mM)
		330	+15	+4.8	H ₂ O (c_{NaCl} =0mM)
		316	+1	+0.3	Final (c_{NaCl} =300mM)
500	26	360 \pm 5	---	---	Inicial (c_{NaCl} =500mM)
		480	+120	+33.3	H ₂ O (c_{NaCl} =0mM)
		360	+0	+0	Final (c_{NaCl} =500mM)

Es importante enfatizar que los procesos de hinchamiento-deshinchamiento observados son reversibles, al regresar a las condiciones iniciales. Un fenómeno similar de hinchamiento-deshinchamiento esta descrito en la literatura para el sistema construido con el par PAH+PSS.⁷⁷

4.2.1.1.7 Cinética de adsorción

Como se ha comentado, anteriormente en este capítulo, la cinética de adsorción es un proceso bimodal. Más concretamente es un proceso con una primera etapa rápida, relacionada con el transporte de las cadenas a la superficie y su rápida adsorción, y la segunda etapa es un proceso lento relacionado con la reorganización de las cadenas poliméricas en la interfase.⁸¹ La descripción de la cinética de adsorción se ha realizado en base al modelo propuesto por Raposo et al,⁸² (ver Capítulo 3). En este modelo la concentración superficial, Γ , se expresa como

$$\Gamma = A_1(1 - e^{-t/\tau_1}) + A_2(1 - e^{-t/\tau_2})^m \quad (4.14)$$

donde A_1 y A_2 son las amplitudes de cada uno de los dos procesos y τ_1 y τ_2 los tiempos característicos de las etapas de adsorción rápida y lenta, respectivamente. El segundo término responde a un modelo de crecimiento tipo Avrami, empleado habitualmente en procesos de cristalización de polímeros.^{83, 84}

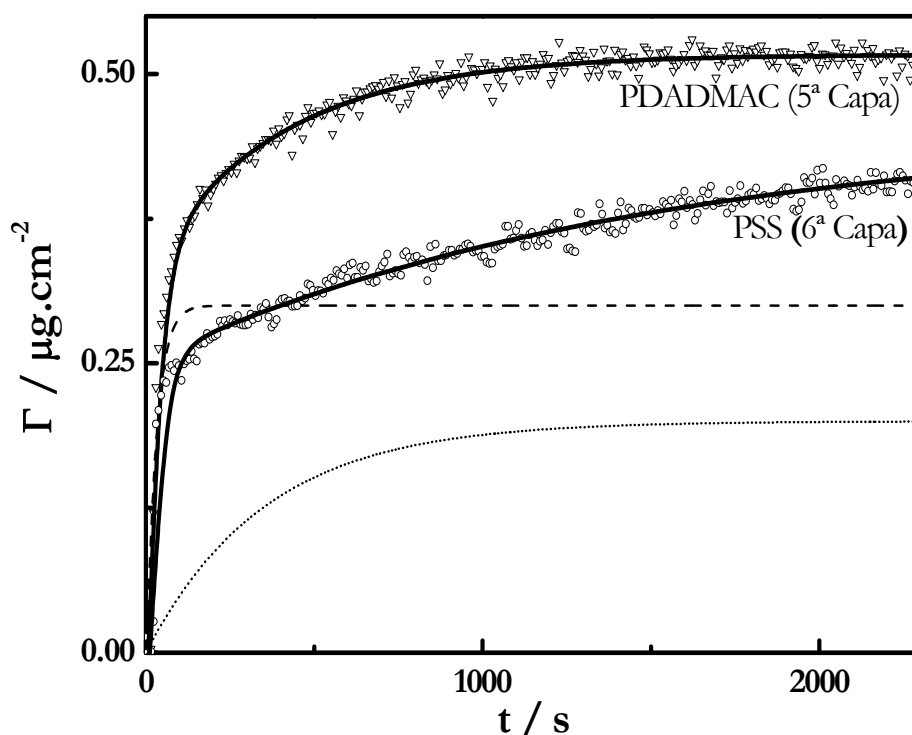


Figura 4.33 Dinámicas de adsorción, seguidas usando una D-QCM, de capas de polielectrolitos adsorbidas en un multicapa (PDADMAC+PSS) con una $[NaCl]=100$ mM. Las líneas sólidas dan el mejor ajuste a la ec.(4.16) para ambas capas. Para la capa de PDADMAC, se muestran las dos componentes del análisis de manera independiente: --- (cinética rápida); (cinética lenta).

Los datos obtenidos en la presente tesis son compatibles en todos los casos con $m = 1$, lo que permite reorganizar la ec.(4.14) en términos de la máxima cantidad de material adsorbida, Γ_{∞} ,

$$\Gamma_{\infty} = A_1 + A_2 \quad (4.15)$$

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} - A_1 e^{-t/\tau_1} - A_2 e^{-t/\tau_2} \quad (4.16)$$

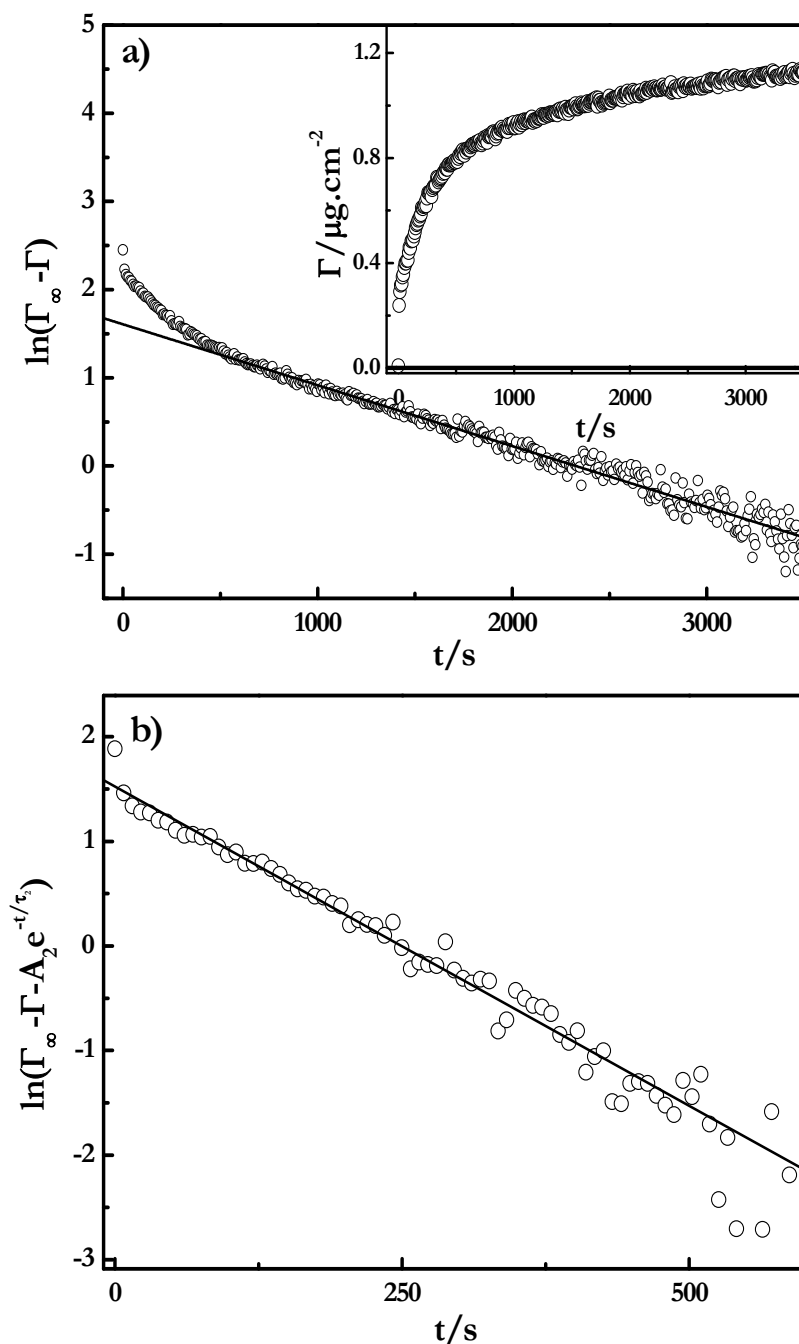


Figura 4.34 Ajuste a dos exponenciales según la Ec.(4.16) para una capa de PDADMAC en una multicapa (PDADMAC+PSS)_n construida a una concentración de NaCl de 100 mM (ver figura insertada en figura a). a) Gráfica del logaritmo $(\Gamma_{\infty} - \Gamma)$ frente al tiempo, donde Γ_{∞} representa la concentración superficial en el equilibrio, a largos tiempos de adsorción el proceso rápido del comienzo es despreciable y se puede encontrar una relación lineal en la representación (ajuste como línea sólida). b) Comportamiento a tiempos cortos del proceso de adsorción, donde la representación de la gráfica $\ln(\Gamma_{\infty} - \Gamma - A_2 e^{-t/\tau_2})$ frente al tiempo dando una línea recta (línea sólida). Los parámetros obtenidos de los datos experimentales son $A_1 = 0.46 \pm 0.01 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$, $A_2 = 0.50 \pm 0.01 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$, $\tau_1 = 164 \pm 6$ s and $\tau_2 = 1450 \pm 25$ s.

La Figura 4.33 ayuda a explicar el comportamiento del proceso de adsorción, y pone de manifiesto que cuando el primer proceso de adsorción satura ya se ha adsorbido entre el 60 y el 80% del total del material adsorbido al final del proceso. Por otro lado pone de manifiesto el claro carácter bimodal del proceso de adsorción.

Las Figuras 4.34.a y 4.34.b ilustran la validez de la ec.(4.16) para la descripción del comportamiento del proceso de adsorción como un proceso bimodal. Durante todos los estudios realizados con multicapas de (PDADMAC+PSS)_n se ha visto que dicha ecuación es capaz de ajustar las cinéticas de adsorción independientemente del polímero, el número de capas y la fuerza iónica. En la Figura 4.35 se observa la evolución de la cinética de adsorción con el número de capas.

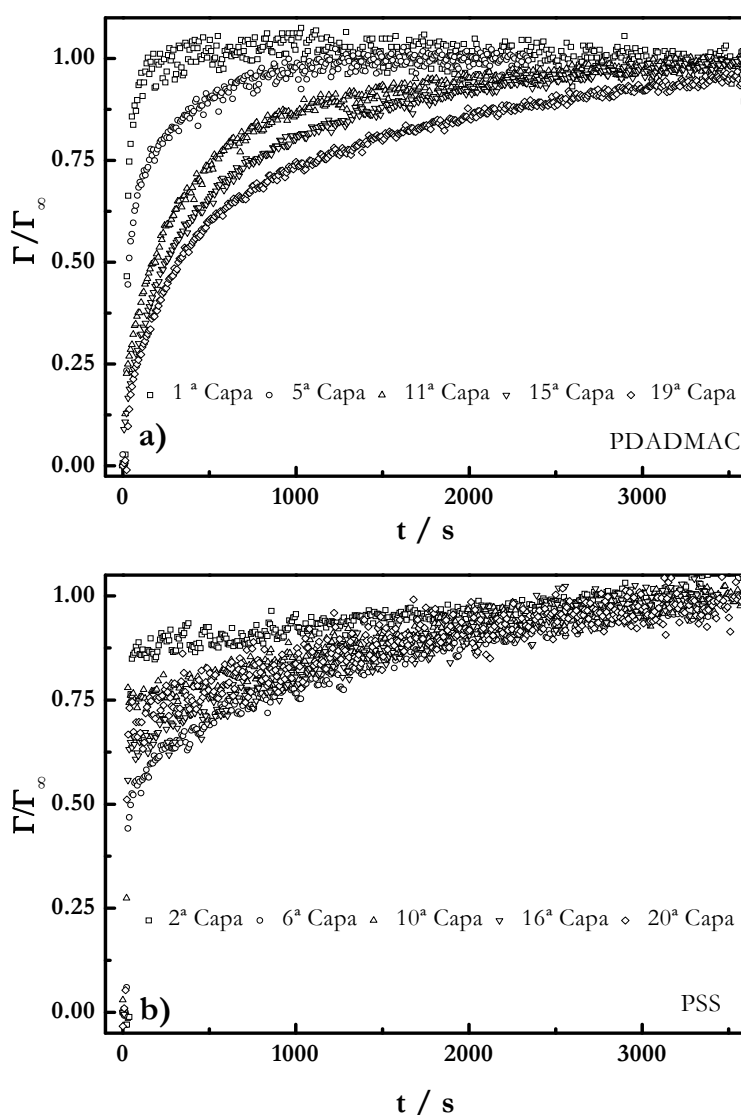


Figura 4.35 Dinámicas de adsorción, representadas como la concentración superficial en cada tiempo (Γ) dividida por la concentración superficial al final de la adsorción (Γ_{∞}), para una multicapa de (PDADMAC+PSS)_n construida a una concentración de NaCl de 100 mM. a) Dinámicas correspondientes a capas de PDADMAC. b) Dinámicas correspondientes a capas de PSS. $\Gamma=0$ corresponde al comienzo de la adsorción de cada capa.

Resulta interesante analizar el comportamiento de los parámetros obtenidos del ajuste de los datos experimentales a la ec.(4.16) para los sucesivos ciclos de adsorción de las multicapas. Como ejemplo en la Figura 4.36, se puede observar el comportamiento de los tiempos característicos y las amplitudes, de algunas capas, para una multicapa construida a una fuerza iónica de 100 mM.

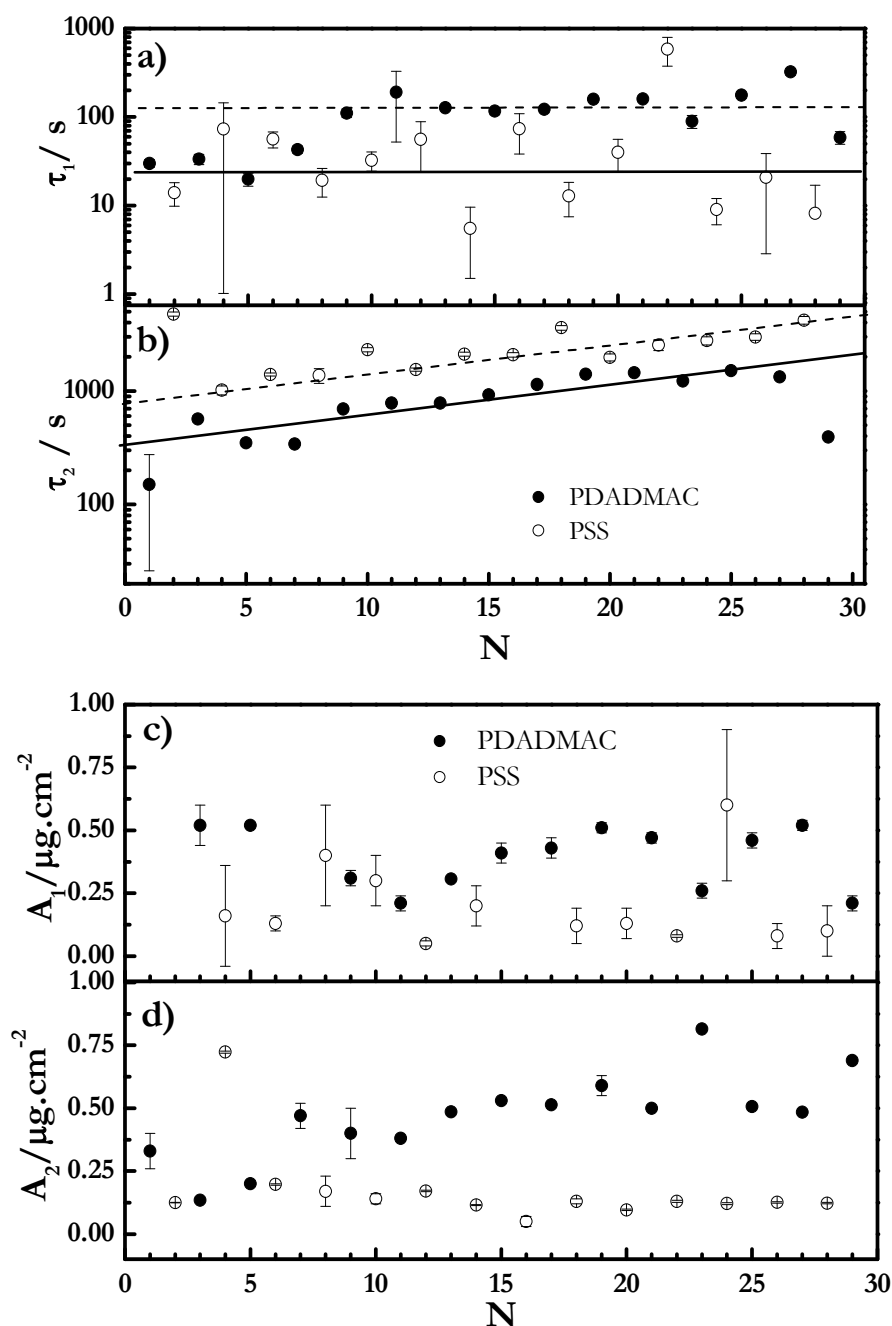


Figura 4.36 Para una multicapa de (PDADMAC+PSS)_n estudiada empleando la D-QCM construida a una [NaCl]=100 mM. a) Dependencia con el número de capas de los tiempos del proceso rápido, τ_1 (la escala de tiempos se muestra en escala logarítmica). b) Dependencia con el número de capas de los tiempos del proceso lento, τ_2 (la escala de tiempos se muestra en escala logarítmica). En ambas gráficas, las líneas son una guía visual para mostrar la tendencia de los resultados. c) Dependencia de la amplitud para el proceso lento A_1 con el número de capas. d) Dependencia de la amplitud para el proceso lento, A_2 , con el número de capas.

De los resultados mostrados en la Figura 4.35 se puede concluir que las cinéticas de las distintas capas muestran una evolución hacia la ralentización del proceso de adsorción a medida que aumenta N . Esto queda reflejado en el cálculo de los tiempos correspondientes a las distintas capas; un ejemplo es el de una multicapa tipo (PDADMAC+PSS)_n construida a una concentración de NaCl de 100 mM, que se muestra en la Figura 4.36 apareciendo una clara separación entre los dos tiempos de adsorción, existiendo entre ambos un orden de magnitud de diferencia. Por un lado, se observa un comportamiento independiente del número de capas para el proceso rápido de la cinética de adsorción de las multicapas (comportamiento general para todas las fuerzas iónicas estudiadas en la presente tesis). Este primer tiempo rápido está relacionado con la difusión de material desde la disolución hacia la superficie donde se produce la adsorción, por lo que parece razonable que solo muestre una dependencia apreciable con la naturaleza de la disolución. Sin embargo, el tiempo correspondiente al proceso lento de adsorción muestra una dependencia con el número de capas, debido a que implica procesos reorganizativos del material previamente adsorbido, que permiten la adsorción de nuevas cadenas poliméricas, y la ralentización observada con el número de capas está íntimamente relacionada con la mayor cantidad de material sobre la que se puede reorganizar la multicapa, debido al crecimiento que experimenta la multicapa al aumentar el número de capas. Estos efectos observados en los tiempos de adsorción se pueden relacionar con el mecanismo de crecimiento con reorganizaciones internas que generan sistemas que presentan el modelo de crecimiento exponencial que aparece en las multicapas de (PDADMAC+PSS)_n.³⁶

La fuerza iónica del ensamblaje también influye en la dinámica de adsorción. En el caso del PDADMAC se observa una ralentización de la etapa reorganizativa del proceso de adsorción, lo que es debido al ovillamiento que presentan las cadenas poliméricas al aumentar la fuerza iónica, que conduce a que los movimientos de reorganización en el interior de la película estén más impedidos; los resultados para el PDADMAC se muestran en la Figura 4.37 y en la Tabla IV.15. El proceso rápido parece no verse afectado por la fuerza iónica empleada en el proceso de adsorción. El comportamiento de las primeras capas es diferente a la tendencia general, lo que se debe a la distinta forma en que se produce la adsorción, lo que ha sido descrito con anterioridad. El decrecimiento del tiempo de adsorción, para bajo N , puede deberse a la aparición de una barrera a la adsorción, debida a la repulsión electrostática entre las cadenas. Esta interpretación está de acuerdo con el comportamiento observado al aumentar la fuerza iónica y por tanto el apantallamiento, donde la cinética es más rápida para bajos N , además el distinto comportamiento de la cinética de las primeras capas también puede estar relacionado con la diferente estructura que presenta la multicapa para bajo N .

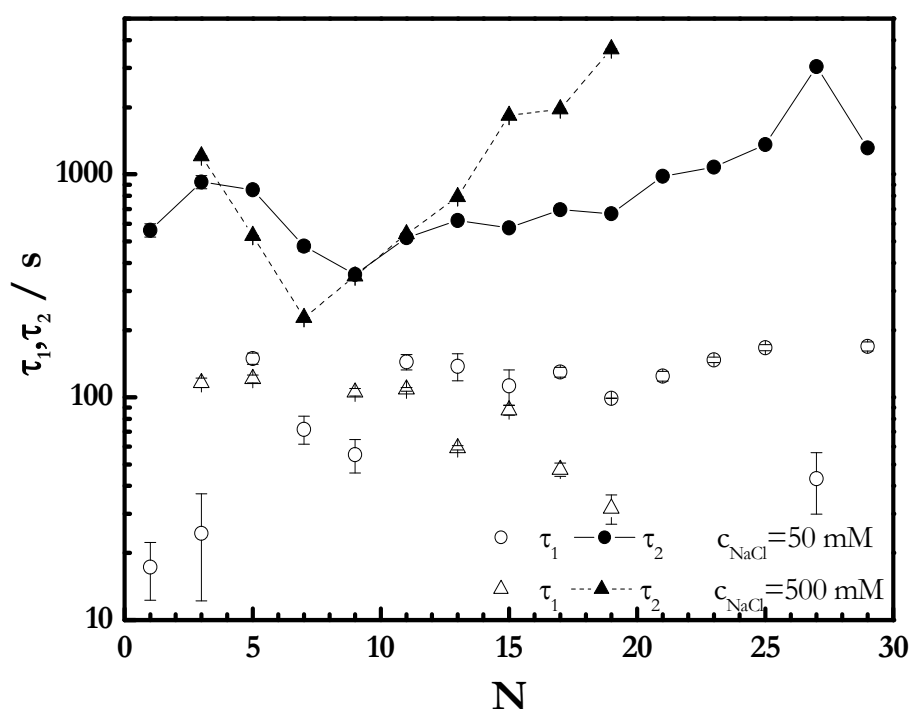


Figura 4.36 Dependencia con el número de capas de los tiempos característicos de adsorción para el PDADMAC (la escala de tiempos se muestra en escala logarítmica) para multicapas de (PDADMAC+PSS)_n estudiada empleando la D-QCM construidas a dos concentraciones de NaCl diferentes 50 y 500 mM.

Tabla IV.15 Valores de τ_1 y τ_2 para la cinética de adsorción de diferentes capas de PDADMAC estudiadas utilizando la D-QCM, adsorbidas a distintas concentraciones de NaCl.

[NaCl]=50 mM		N	3	7	11	15	19	23	27
	$10^1 \cdot \tau_1 / s$		3±1	7±1	14±1	11±2	4±1	12±1	13±1
	$10^1 \cdot \tau_2 / s$		93±6	48±4	52±2	58±1	300±1	98±1	69±1
[NaCl]=100 mM		N	3	7	11	15	19	23	27
	$10^1 \cdot \tau_1 / s$		3±1	4±1	19±13	12±1	16±1	9±1	13±1
	$10^1 \cdot \tau_2 / s$		57±4	34±1	78±2	93±2	140±2	122±1	133±3
[NaCl]=300 mM		N	3	7	11	15	19	23	27
	$10^1 \cdot \tau_1 / s$		8±1	8±1	9±1	8±1	6±1	6±1	7±1
	$10^1 \cdot \tau_2 / s$		93±5	35±1	63±8	132±2	152±1	163±2	109±2
[NaCl]=500 mM		N	3	5	11	13	15	17	19
	$10^1 \cdot \tau_1 / s$		12±1	12±1	11±1	6±1	9±1	5±1	3±1
	$10^1 \cdot \tau_2 / s$		121±1	53±1	54±1	80±1	184±1	196±1	365±1

Un tratamiento análogo de los resultados obtenidos para el caso del PSS muestra que los tiempos de adsorción no dependen, al menos de forma apreciable, de la fuerza iónica, lo que es razonable ya que, como se ha dicho anteriormente, la adsorción no depende de la fuerza iónica para este polímero (ver Figura 4.37).

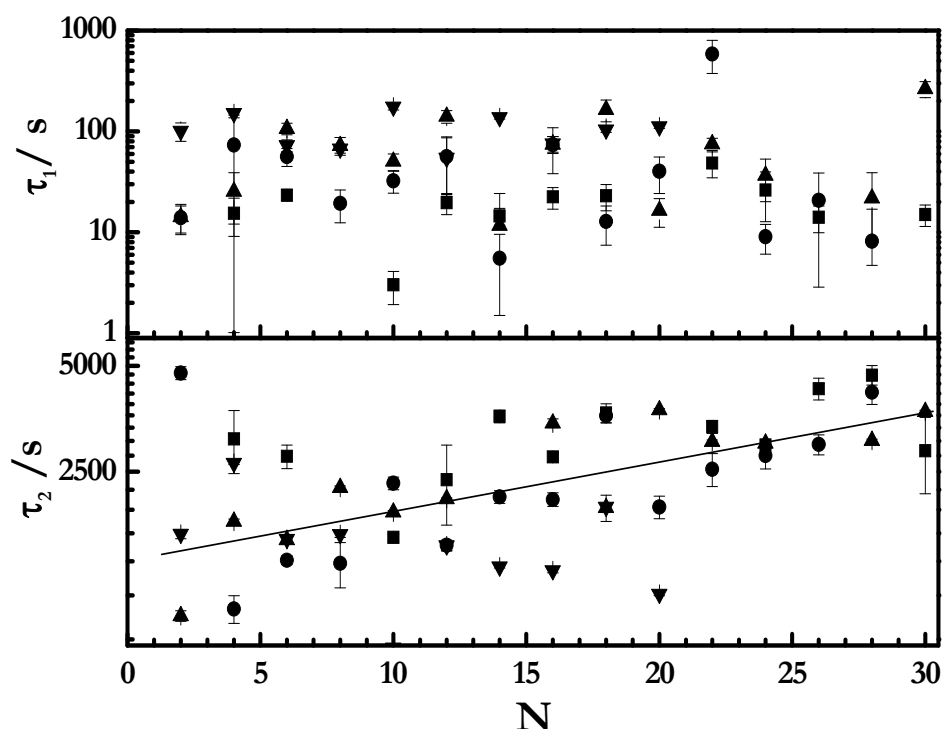


Figura 4.37 Dependencia de los tiempos característicos de adsorción del PSS con el número de capas, (la escala de tiempos se muestra en escala logarítmica) para multicapas de (PDADMAC+PSS)_n estudiada empleando la D-QCM y construidas a diferentes concentraciones de NaCl: ■ 50 mM, ● 100 mM, ▲ 300 mM y ▼ 500 mM.

4.2.1.2 Multicapas soportadas en una interfase fluida

Los resultados presentados en esta parte del capítulo se discutirán en comparación con los correspondientes a multicapas soportadas sobre un sustrato sólido, previamente discutidos.

4.2.1.2.1 Crecimiento de las multicapas

Al igual que para las multicapas depositadas sobre un sustrato sólido, en el caso de las multicapas adsorbidas en una interfase fluida también es posible seguir su crecimiento mediante el empleo de la elipsometría y los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.38. En esta figura se observa, como para bajo número de capas ($N \leq 10$) el espesor de la multicapa es mayor en la interfase fluida que para la interfase sólida. Sin embargo, a alto número de capas el crecimiento en espesor es próximo al de las multicapas con similar fuerza iónica adsorbidas sobre un sólido. De estos resultados se desprende, que después de un cierto número de capas, la adsorción no depende de la interfase original que ejerce de soporte para el ensamblaje de la multicapa. Esta observación está de acuerdo con el modelo de crecimiento de multicapas de tres zonas propuesto por Ladam et al.⁷⁷ Por otra parte el tipo de crecimiento (relación h_{op} frente a N) que muestran los resultados es distinto para los dos tipos de superficies estudiadas:

mientras que para las multicapas construidas en la superficie sólida el crecimiento es más rápido que el lineal, en el caso de la multicapa crecida en la interfase fluida el crecimiento es lineal con el número de capas. Estos cambios observados, en el crecimiento, se encuentran relacionados con la distinta dinámica de adsorción de las capas en una y otra interfase.

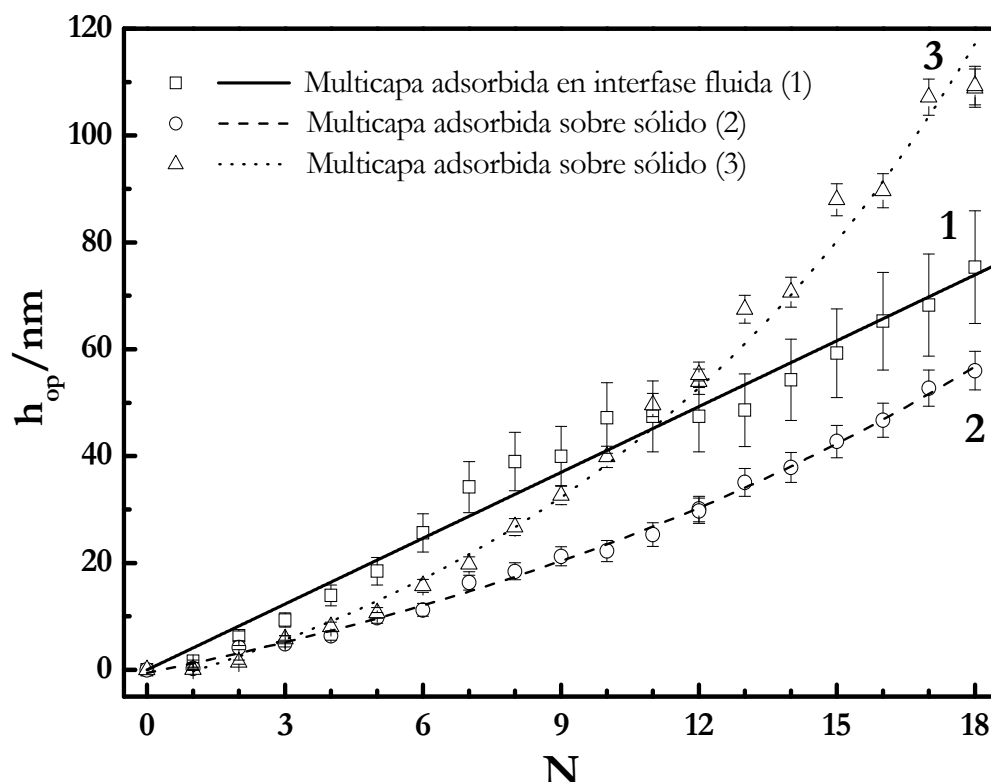


Figura 4.38 Espesores ópticos obtenidos de experimentos de elipsometría para diversas multicapas multicapa. (1) Multicapas construida en una interfase fluida a una fuerza iónica coincidente con una disolución de NaCl con una concentración de 150 mM, (2,3) Multicapas construidas sobre un sólido a una concentración de NaCl de 100 y 300 mM, respectivamente.

Por otro lado, el comportamiento óptico de la multicapa durante su crecimiento se podría considerar totalmente equivalente al observado en las multicapas adsorbidas sobre un sólido, pudiéndose aplicar al comportamiento en la interfase fluida todo lo comentado anteriormente para el caso de sustratos sólidos. Los resultados, de la trayectoria elipsométrica y el índice de refracción, se muestran en la Figura 4.39.

El comportamiento observado para la trayectoria elipsométrica en la interfase aire/líquido es similar al caso de la interfase sólido/líquido, a pesar de que debido a los espesores de la multicapa depositada, no aparece como una trayectoria cerrada (se cerraría al incrementar el espesor) y por otro lado los valores de los ángulos Δ y Ψ son diferentes que para la interfase sólido/líquido, como es de esperar teniendo en cuenta las diferencias en índices de refracción y ángulo de medida.

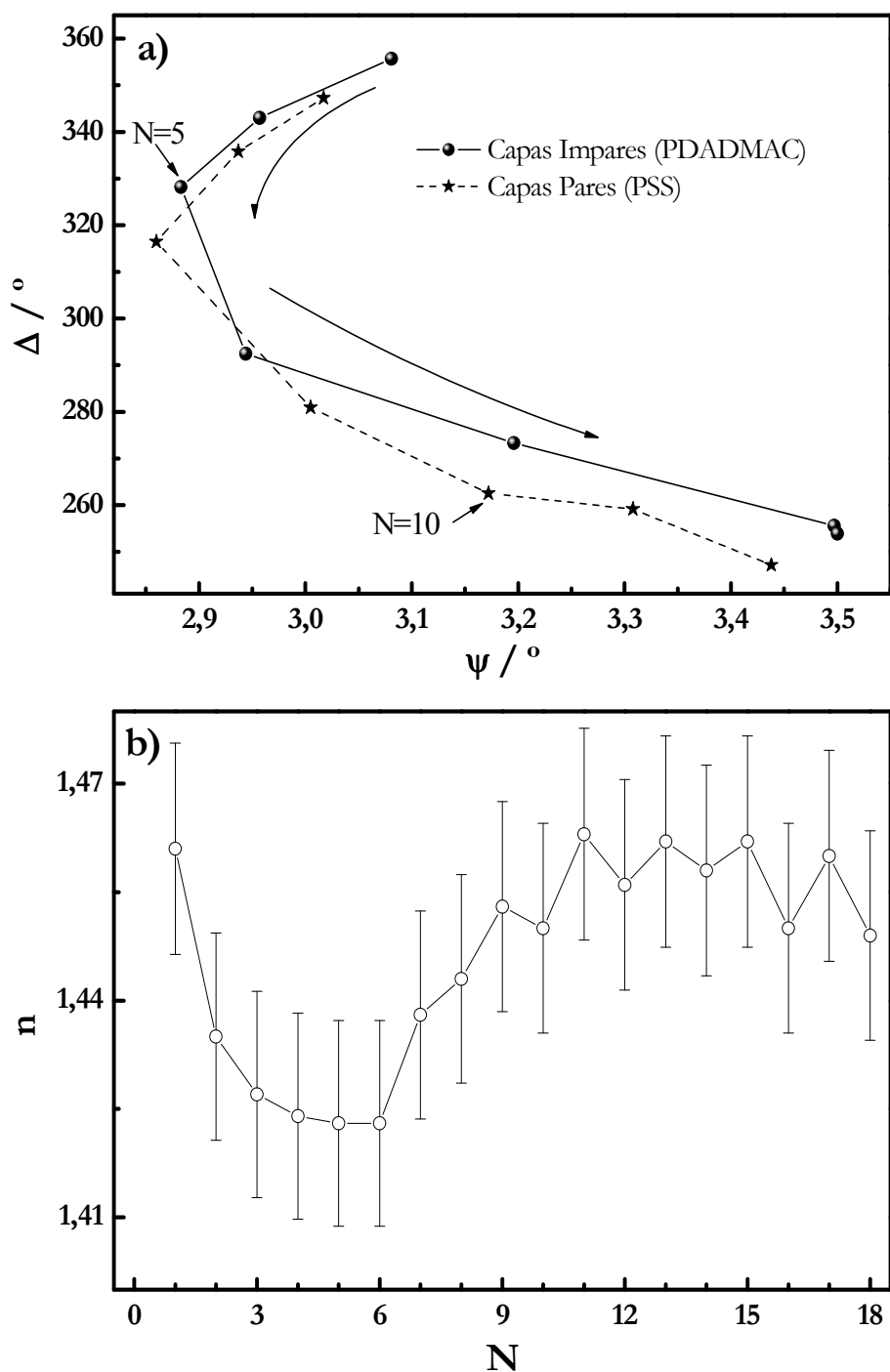


Figura 4.39 a) Trayectoria Elipsométrica de una multicapa construida en la interfase aire/solución acuosa. b) Variación de índice de refracción, n , con N para la multicapa adsorbida a la interfase fluida.

4.2.1.2.2 Contenido en agua

Como comentamos en el caso de sustratos sólidos, cuando se produce la adsorción de los polielectrolitos a una interfase, estos se encuentran fuertemente hidratados. En el caso de la adsorción en interfases fluidas no es posible calcular el contenido en agua por

comparación de resultados de distintas técnicas, sin embargo, se puede aplicar el método de Ball et al.⁷⁹ explicado en la sección 4.2.1.1.4, que permite calcular el contenido de agua de la multicapa mediante las ecuaciones (4.12) y (4.13). En la Figura 4.40 se muestra el valor del contenido de agua de la multicapa adsorbida en una interfase aire/agua y la comparación con los valores obtenidos para multicapas, construidas con similar fuerza iónica, adsorbidas en el sólido (obtenidos combinando datos de D-QCM y elipsometría^{41, 71}).

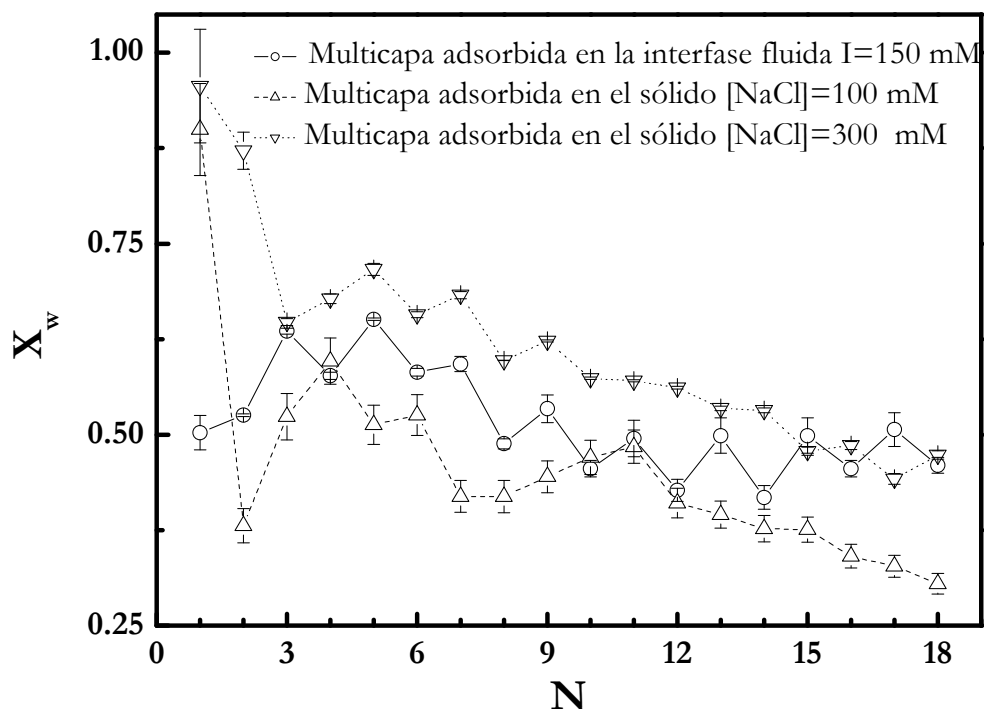


Figura 4.40 Comparativa de la evolución del contenido en agua con el número de capas para una multicapa adsorbida en una interfase fluida y dos multicapas construidas desde disoluciones de distinta fuerza iónica sobre un sustrato sólido.

De los resultados mostrados en la Figura 4.40, se desprende que el contenido en agua es similar para multicapas construidas con equivalente fuerza iónica, independientemente del sustrato empleado. Al igual que ya se había comentado en el caso de las multicapas adsorbidas en un sólido, se podría decir que las multicapas adsorbidas en la interfase fluida se encuentran altamente plastificadas por efecto del agua.

4.2.1.2.3 Propiedades mecánicas

El comportamiento mecánico de las películas adsorbidas en la interfase fluida ha sido estudiado mediante experimentos de relajación mecánica de multicapas adsorbidas en burbujas (interfase solución acuosa/aire). Como ya se comentó, en la parte de metodología del presente capítulo, los experimentos consisten en realizar una compresión a la burbuja,

tras la adsorción de la multicapa, y posteriormente seguir el proceso de expansión hacia el área inicial (equilibrio) mediante medidas de tensión superficial.

El análisis de estos experimentos se realizó sobre la base de un modelo análogo al utilizado por Ferri et al.⁸⁵ para el cálculo del módulo de Young superficial, E_Y , de una capa de polímero adsorbida en la interfase aire/agua. Este modelo parte del cálculo del módulo elástico dilacional de la capa de polímero adsorbida, E_s , mediante

$$E_s = \frac{E_Y}{2(1-\nu_s)} \quad (4.17)$$

donde ν_s es la razón de Poisson de la película. Siguiendo a Ferri et al.²⁹ y Monroy et al.⁸⁶ se empleó $\nu_s = -1$. Sin embargo, la utilización de $\nu_s = 0$ no altera cualitativamente las conclusiones que se pueden extraer de los resultados obtenidos. Los valores de $E_s(t)$ han sido calculados de acuerdo con,⁸⁶⁻⁸⁸

$$E_s(t) = A(t) \left(\frac{\partial \gamma(t)}{\partial A(t)} \right)_T \quad (4.18)$$

donde $A(t)$ y $\gamma(t)$ son la evolución temporal del área y de la tensión superficial, respectivamente. Con lo anterior la evolución del modulo elástico dilacional con el tiempo para una capa aparecería tal y como se muestra en la Figura 4.41.

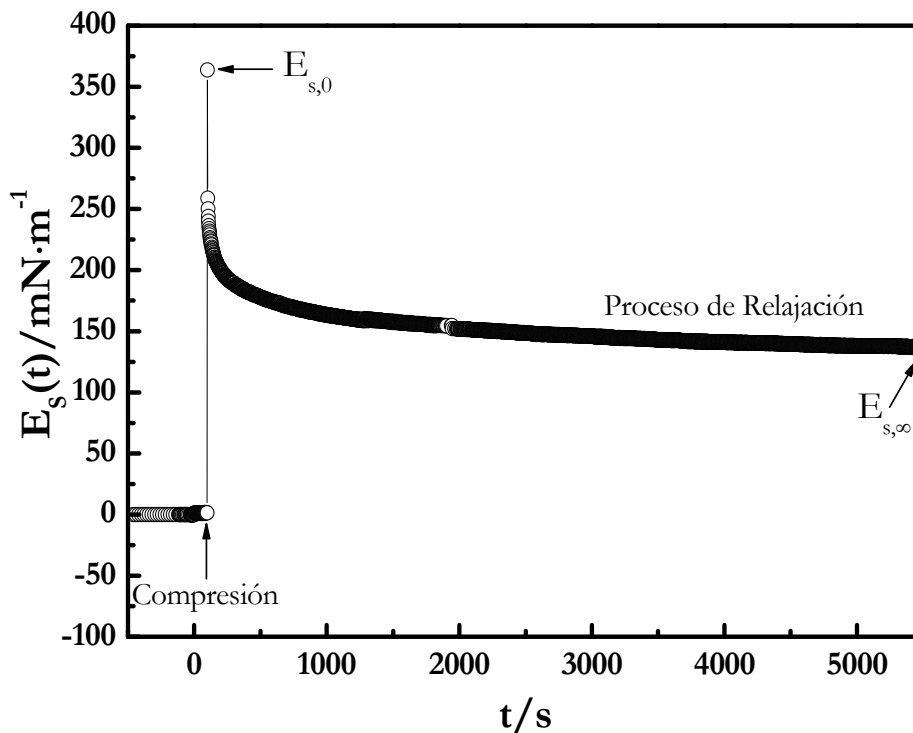


Figura 4.41 Curva $E_s(t)$ frente a t para un experimento tipo de relajación en una gota. En este caso el experimento corresponde a la cuarta capa de PDADMAC ($E_{s,0}=265 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ y $E_{s,\infty}=132 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$).

Para la obtención del módulo elástico dilacional a $t = \infty$, $E_{s,\infty}$, se utilizó un modelo de relajación exponencial, mientras que el modulo elástico dilacional a $t = 0$, $E_{s,0}$, se obtuvo del valor de $E_s(t)$ inmediatamente después de la compresión súbita. La Figura 4.41 muestra una relajación típica.

La Tabla IV.16 recoge un resumen de los valores de $E_{s,0}$ [$\equiv E_s(t=0)$] y $E_{s,\infty}$ [$\equiv E_s(t=\infty)$] para las diferentes capas adsorbidas en la interfase aire/disolución acuosa. Los resultados muestran una variación con N , y como es de esperar para una capa polimérica hidratada, los valores del módulo de elasticidad coinciden con los de un material tipo gel. Los resultados obtenidos para la multicapa de (PDADMAC+PSS) $_n$ difieren ligeramente de los observados por Safouane et al.¹⁷ para multicapas tipo (PSS+PAH) $_n$ donde los valores de E_s (a 200 Hz) fueron inferiores a los aquí mostrados e independientes de N (para $N \leq 4$), aunque para valores de N superiores este autor encuentra un aumento brusco de los valores del módulo de elasticidad.

Tabla IV.16 Valores de $E_{s,0}$ y $E_{s,\infty}$ para diferentes capas adsorbidas en la interfase aire/solución acuosa.

PDADMAC	N	1	3	5	7	9	11	13
	$E_{s,0}/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	0	0	426	265	380	367	214
	$E_{s,\infty}/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	0	0	18	132	93	4	69
PSS	N	2	4	6	10	12		
	$E_{s,0}/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	131	131	3	206	383		
	$E_{s,\infty}/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	108	65	3	116	329		

Partiendo de los resultados anteriores se puede realizar una estimación del módulo elástico de *bulk* de la película, E , mediante la normalización del modulo elástico superficial con el espesor, de la siguiente forma

$$E = \frac{E_s}{h_{\text{op}}} \quad (4.19)$$

donde h_{op} es el espesor obtenido de los experimentos de elipsometría (Figura 4.38).^{85, 89} Partiendo del desarrollo de Gardner et al. para monocapas insolubles⁹⁰ se puede decir que la repuesta interfacial a una deformación dilacional esta compuesta por una contribución estática y otra dinámica.^{91, 92} Las dos componentes de la deformación dilacional, se obtuvieron por normalización con el espesor, de $E_{s,0}$ [$\equiv E_s(t=0)$] para la contribución dinámica y $E_{s,\infty}$ [$\equiv E_s(t=\infty)$] para la contribución estática (ver ec.(4.19)). Para separar de forma efectiva las contribuciones dinámica y estática se recurrió a la definición del modulo de almacenamiento dilacional, δE , propuesto por Freer et al.^{93, 94}

$$\delta E = E' - E_{\infty} \quad (4.20)$$

donde E' corresponde a la contribución dinámica y E_{∞} a la estática. En la Figura 4.42 se representan los valores obtenidos de E_{∞} y δE de multicapas en la interfase aire/disolución acuosa, con objeto de comparar estos resultados con los equivalentes en un substrato sólido se han incorporado los valores de G' , obtenidos empleando la D-QCM, para multicapas de (PDADMAC+PSS)_n con similar fuerza iónica.

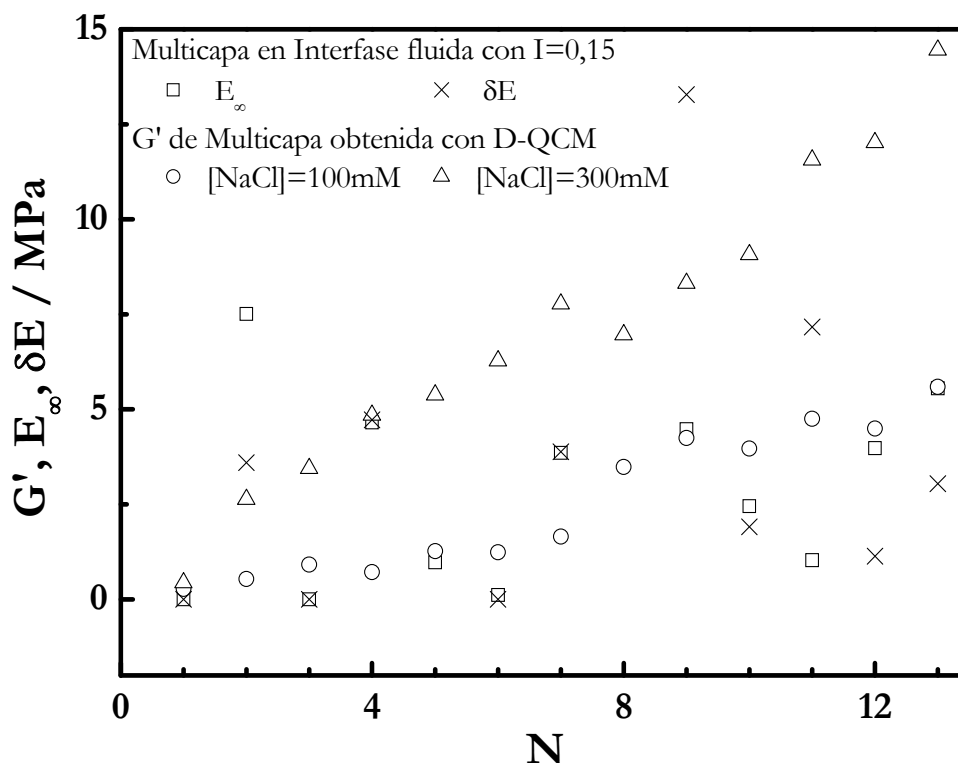


Figura 4.42 Dependencia con el número de capas de las propiedades mecánicas de las multicapas.

Como se puede observar en la Figura 4.42 los valores del módulo elástico son similares, dentro del error experimental, para ambos tipos de multicapas cuando se comparan sistemas contruidos con similar fuerza iónica. Por otro lado, se encuentra un incremento en el módulo elástico con el número de capas lo que está en concordancia con el aumento de espesor. Adicionalmente, los valores encontrados de δE y G' son valores típicos de polímeros tipo caucho, y de geles.

Los resultados bibliográficos referentes a las propiedades mecánicas de multicapas presentan una gran controversia. Mueller et al.¹⁰ obtienen valores de módulo de elasticidad, obtenidos por medidas de AFM, del orden de GPa, para microcapsulas (PDADMAC+PSS)₄, lo que supone tres órdenes de magnitud por encima de lo observado en los resultados aquí mostrados. Sin embargo, para el caso de microcapsulas tipo (PAH+PSS)_n, Heuvingh et al.⁹⁵ encontraron valores en el rango de

MPa, concluyéndose que las multicapas tipo (PDADMAC+PSS)_n se encontraban en estado vítreo, mientras que las de (PAH+PSS)_n tenían comportamiento tipo caucho. Sin embargo, los dos trabajos anteriores no tienen en cuenta los resultados obtenidos por Salomäki et al.²⁴ donde se observaban valores de MPa para multicapas planas tipo (PDADMAC+PSS)_n, en concordancia con nuestros resultados. De este modo, se podría decir que la morfología de las películas presenta una gran importancia en las propiedades mecánicas de las multicapas.

4.2.1.2.4 Compensación de cargas

En la parte correspondiente a multicapas adsorbidas en un sólido ya se discutieron, en detalle, los mecanismos de compensación de cargas.²⁰ En la literatura existen diversos ejemplos sobre la relación que existe entre el mecanismo de compensación y el crecimiento de las multicapas.^{12, 20, 21, 96} En el caso de multicapas tipo (PSS+PAH)_n,⁹⁶ y para multicapas de (PNMVP^{††}+PSS)_n,¹² aparece una compensación tipo intrínseco correlacionada con la observación de una dependencia lineal del espesor con el número de capas. En los resultados experimentales para multicapas tipo (PDADMAC+PSS)_n adsorbidas en una interfase fluida aparece, también, una relación entre compensación intrínseca y crecimiento lineal. Este comportamiento es similar al discutido para las multicapas de (PDADMAC+PSS)_n adsorbidas sobre un sólido a bajas fuerzas iónicas. La Tabla IV.17 muestra la comparación de los resultados obtenidos para multicapas adsorbidas en la interfase aire/líquido y sólido/líquido construidas con similar fuerza iónica, utilizando la relación de compensación, R_{comp} , definida en la ec.(4.9).

Tabla IV.17 Valor de R_{comp} para una multicapa adsorbida en la interfase aire/agua y multicapas construidas con similar fuerza iónica en la interfase sólido/líquido

Interfase	I/mM	R_{comp}
Aire/agua	150	1
	100	1
Sólido/líquido	N≤16	1
	N>16	3.7
	300	1
	N>12	6.5

La relación existente entre mecanismos de compensación de carga y de crecimiento de las multicapas en el sistema (PDADMAC+PSS)_n puede ser explicada si se toma como referencia las diferencias existentes entre ambos mecanismos, desde el punto de vista molecular. Como se explicó anteriormente, la adsorción de una capa de PDADMAC sobre una de PSS se produce con la presencia de gran cantidad de bucles

^{††} Las siglas PNMVP corresponde al cloruro de poli(N-metil-2-vinilpiridinio).

y/o colas orientadas hacia la fase acuosa, que incrementan su número a medida que el crecimiento pierde linealidad. Estos monómeros que se encuentran orientados hacia la disolución estarían compensados con los contraiones de la disolución. Aunque esta interpretación estaría en concordancia con los resultados experimentales obtenidos, no podemos generalizar esta relación entre crecimiento y mecanismos de compensación de carga, sin haber estudiado un mayor número de parejas de polielectrolitos.

4.2.1.2.5 Cinética de adsorción

La cinética de adsorción en la interfase aire/líquido se siguió por medidas de tensión superficial dinámica, para las sucesivas capas. Los resultados obtenidos para la adsorción de diferentes capas se muestran en la Figura 4.43.

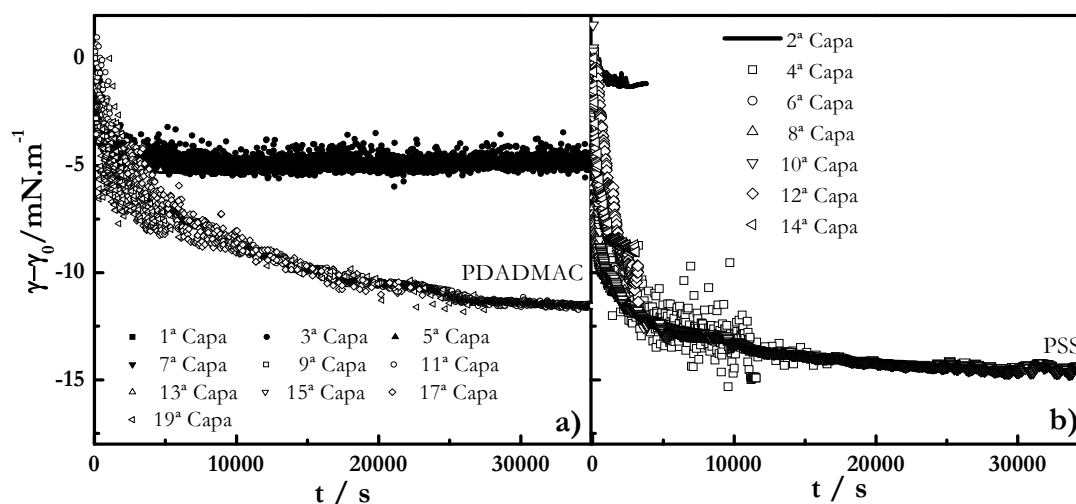


Figura 4.43 Seguimiento de los procesos de adsorción de multicapas de $(PDADMAC+PSS)_n$ en la interfase aire/solución acuosa, correspondiendo cada curva a un proceso diferente de adsorción. γ corresponde es la tensión superficial de la interfase, y γ_0 corresponde a la tensión superficial antes de cada nuevo proceso de adsorción. a) Cinética de adsorción de capas de PDADMAC (se distinguen dos regímenes distintos un primero es el que muestran los símbolos rellenos, y un segundo es el que muestran los símbolos vacíos). b) Cinética de adsorción de capas de PSS (las cinéticas se muestran como una línea para la primera capa y las otras son símbolos huecos).

Para el caso del PDADMAC se pueden distinguir dos tipos de comportamiento: cinéticas rápidas para la adsorción de capas con $N \leq 7$ y más lentas para $N > 7$ (Figura 4.43.a). Por contra, para las capas del PSS, si se exceptúa la primera capa (capa 2), todos los procesos siguen la misma curva de tensión dinámica, independientemente del número de capas presentes en la multicapa.

El análisis de las curvas de tensión dinámica se ha realizado siguiendo un formalismo totalmente análogo al empleado en las multicapas adsorbidas sobre un sólido, mediante la ec.(4.16), en la que Γ se ha reemplazado por $\gamma-\gamma_0$. En la Figura 4.44 se muestra un ejemplo del comportamiento bimodal de la adsorción de ambos polímeros. La validez

del uso de la ec.(4.16) viene confirmada por los ajustes mostrados en la Figura 4.45, que de nuevo, no deja lugar a dudas del carácter bimodal de la cinética de adsorción.

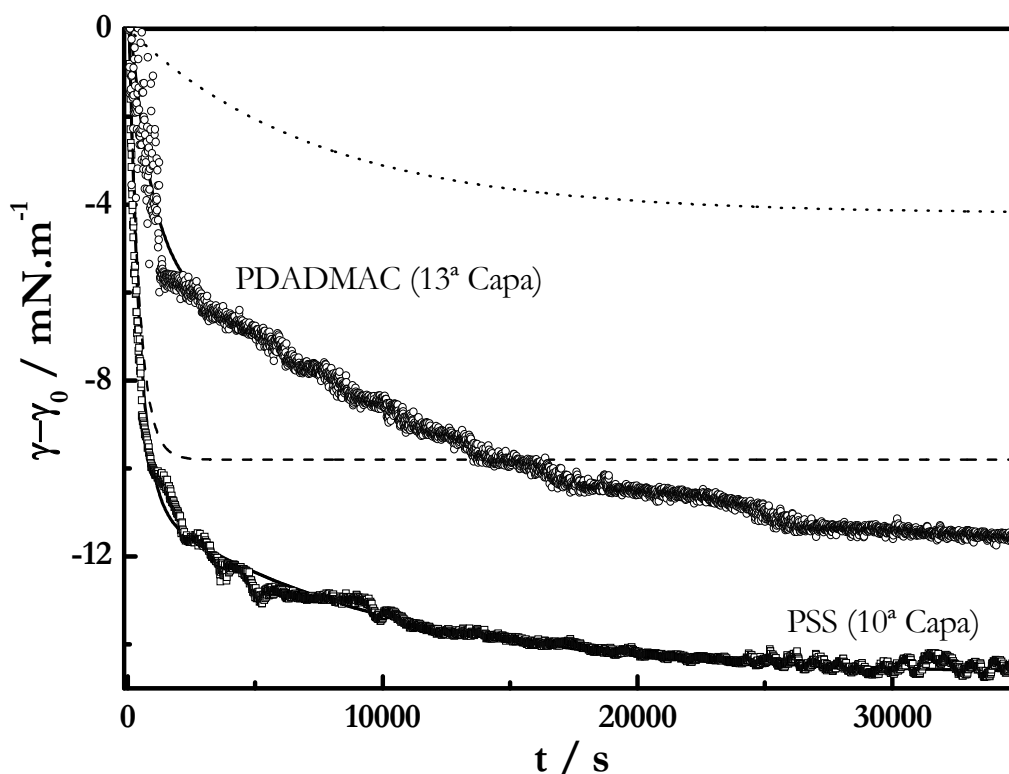


Figura 4.44 Curvas de tensión dinámica para capas de polielectrolito adsorbidas en una multicapa (PDADMAC+PSS)_n en la interfase aire/solución acuosa con una I=150 mM. Las líneas sólidas corresponden a los mejores ajustes a la ec.(4.16) Para una capa de PDADMAC y para otra de PSS. Para la capa de PSS, se muestran las dos componentes del análisis de manera: --- (cinética rápida);..... (Cinética lenta).

En la Tabla IV.18 se recogen los parámetros obtenidos en el análisis de las cinéticas de adsorción.

Tabla IV.18 Parámetros del análisis de las cinéticas de adsorción para una proceso bimodal según ec.(4.16) para la interfase aire/líquido, donde N corresponde al número de capas.

Polímero	N	A/mN.m ⁻¹	10 ⁻¹ ·τ ₁ /s	B/mN.m ⁻¹	10 ⁻² ·τ ₂ /s
PDADMAC	N ≤ 7	4.1±0.6	11±2	2.1±0,2	10±2
	N ≥ 9	5.3±0.1	10±2	7.45±0.02	141±1
PSS	N=2	2±1	23±9	0.5±0.2	11±5
	N ≥ 4	9.8±0.3	40±2	4.20±0.03	74±1

Los procesos de adsorción en la interfase aire/líquido, medidos por tensión dinámica, son en general más lentos que los observados para el caso de la interfase sólido/líquido, aunque debe considerarse que γ(t) no refleja directamente la cinética de adsorción, a menos que se conozca la relación entre Γ(t) y γ(t) en la interfase

aire/líquido.

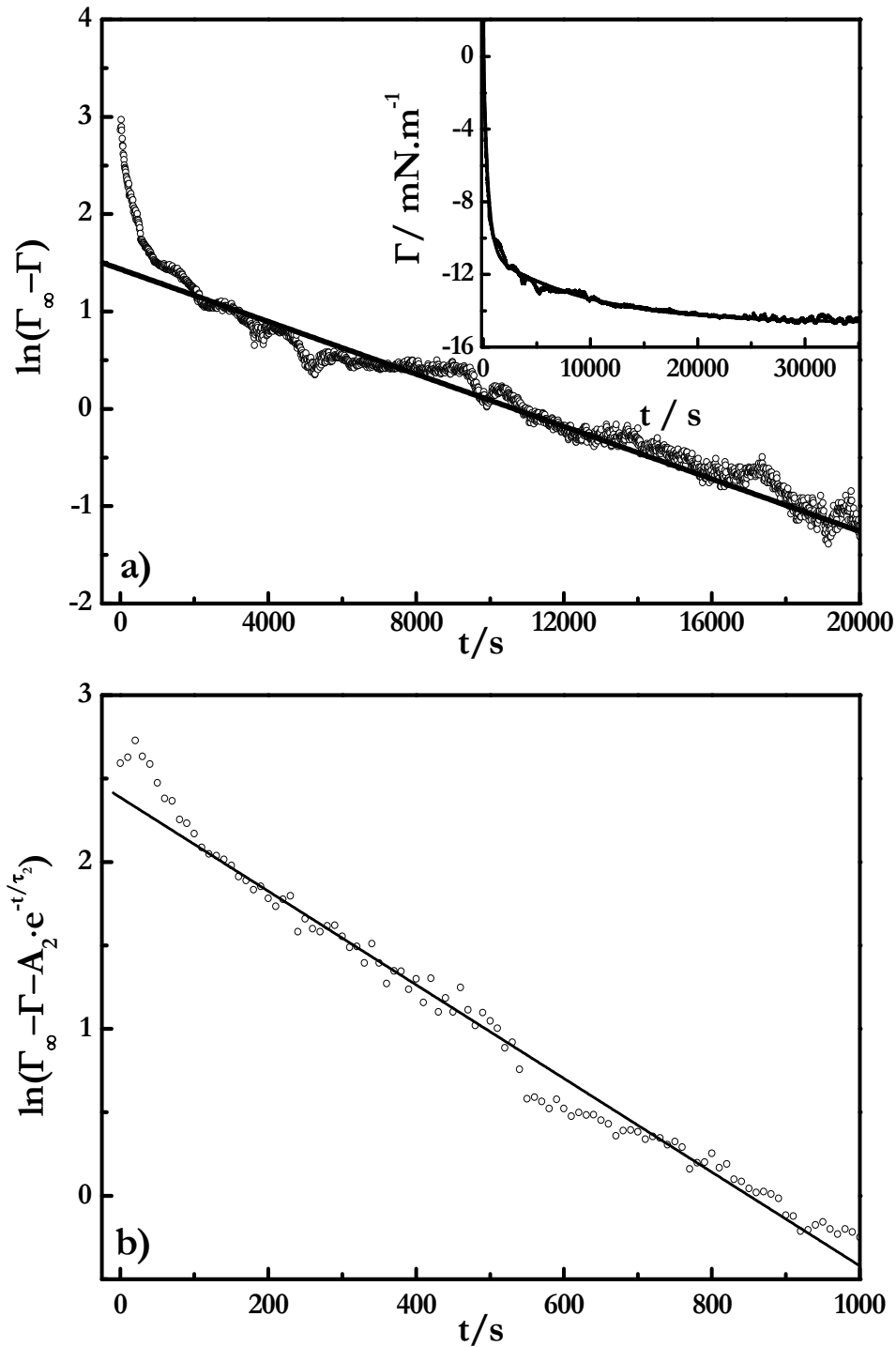


Figura 4.45 Ajuste a dos exponenciales según la Ec.(4.16) De la tensión dinámica para una capa de PSS en una multicapa $(\text{PDADMAC}+\text{PSS})_n$ construida en la interfase aire/agua a) Gráfica del logaritmo $(\Gamma_\infty - \Gamma)$ frente al tiempo, donde Γ_∞ representa la concentración superficial en el equilibrio, a largos tiempos de adsorción el proceso rápido del comienzo es despreciable y podemos encontrar una relación lineal en la representación (ajuste como línea sólida). La Figura insertada corresponde al ajuste total al modelo biexponencial. b) Comportamiento a tiempos cortos del proceso de adsorción, donde la representación de la gráfica $\ln(\Gamma_\infty - \Gamma - A_2 e^{-t/\tau_2})$ frente al tiempo dando una línea recta (línea sólida). Los parámetros obtenidos de los datos experimentales son $A_1=9.8\pm 0.3 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, $A_2=4.20\pm 0.03 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, $\tau_1=400\pm 200 \text{ s}$ and $\tau_2=7400\pm 100 \text{ s}$.

A pesar de que la relación entre cantidad adsorbida y tensión superficial no es directa, es posible decir que tanto las curvas de $\gamma(t)$ para la interfase aire/líquido, como la curva de $\Gamma(t)$ en la interfase líquido/sólido reflejan un proceso bimodal. La primera contribución del proceso de adsorción corresponde al proceso de difusión-adsorción en la interfase desde la disolución acuosa, que viene seguido de una reorganización del material preadsorbido. Estas dos contribuciones conducen al recubrimiento total de cada capa. El proceso de reorganización lento se hace especialmente evidente en las capas de PDADMAC, adsorbidas en la interfase aire/líquido, para $N \geq 9$ (ver Tabla IV.21). En la adsorción de las primeras capas, la interfase aire/líquido tiene una ligera carga negativa que es reducida como consecuencia de la fuerza iónica,⁹⁷ de este modo, sólo una pequeña cantidad de PDADMAC es adsorbida en la interfase. Sin embargo, a partir de $N \geq 9$ las nuevas capas adsorbidas, están lo suficientemente lejos de la interfase, como para no mostrar efecto de interfase.

4.2.2 Multicapas tipo (PAH+PSS)_n

El proceso de fabricación de las multicapas es análogo al mostrado para el caso del (PDADMAC+PSS)_n.

4.2.2.1 Crecimiento

Como punto de partida para el estudio del proceso de adsorción de las multicapas de (PAH+PSS)_n utilizaremos el análisis de las gráficas correspondientes a las variaciones de frecuencia de resonancia del cristal de cuarzo y del factor de disipación (Figura 4.46).

El comportamiento observado en el caso de las multicapas de (PAH+PSS)_n, tanto en lo que se refiere a la variación de la frecuencia de resonancia con el número de capas (Figura 4.46.a), como en lo referente a la variación del factor de disipación con el número de capas (Figura 4.46.b), es diferente del comportamiento de las multicapas (PDADMAC+PSS)_n (Figura 4.5). En el estudio de la variación de frecuencia normalizada con el aumento del número de capas (Figura 4.46.a), se observa que el tipo de crecimiento no depende de las condiciones de fuerza iónica estudiadas (100 mM y 500 mM). Esto contrasta con lo observado con similares concentraciones de NaCl en las multicapas de (PDADMAC+PSS)_n, donde aparecía una transición de crecimiento lineal (baja fuerza iónica) a exponencial (alta fuerza iónica). Los resultados están de acuerdo con estudios previos de multicapas tipo (PAH+PSS)_n.⁶³ Por otro lado, se puede considerar que las variaciones de frecuencia siguen una curva maestra, al menos hasta $N \sim 12$, pudiendo considerar las multicapas de (PAH+PSS)_n como multicapas rígidas en los dos casos estudiados, al contrario de lo que se observó para el caso de las multicapas de (PDADMAC+PSS)_n donde el aumento de la fuerza iónica de las disoluciones empleadas para el ensamblaje provocaba un aumento de las contribuciones viscoelásticas en el comportamiento mecánico de las multicapas.

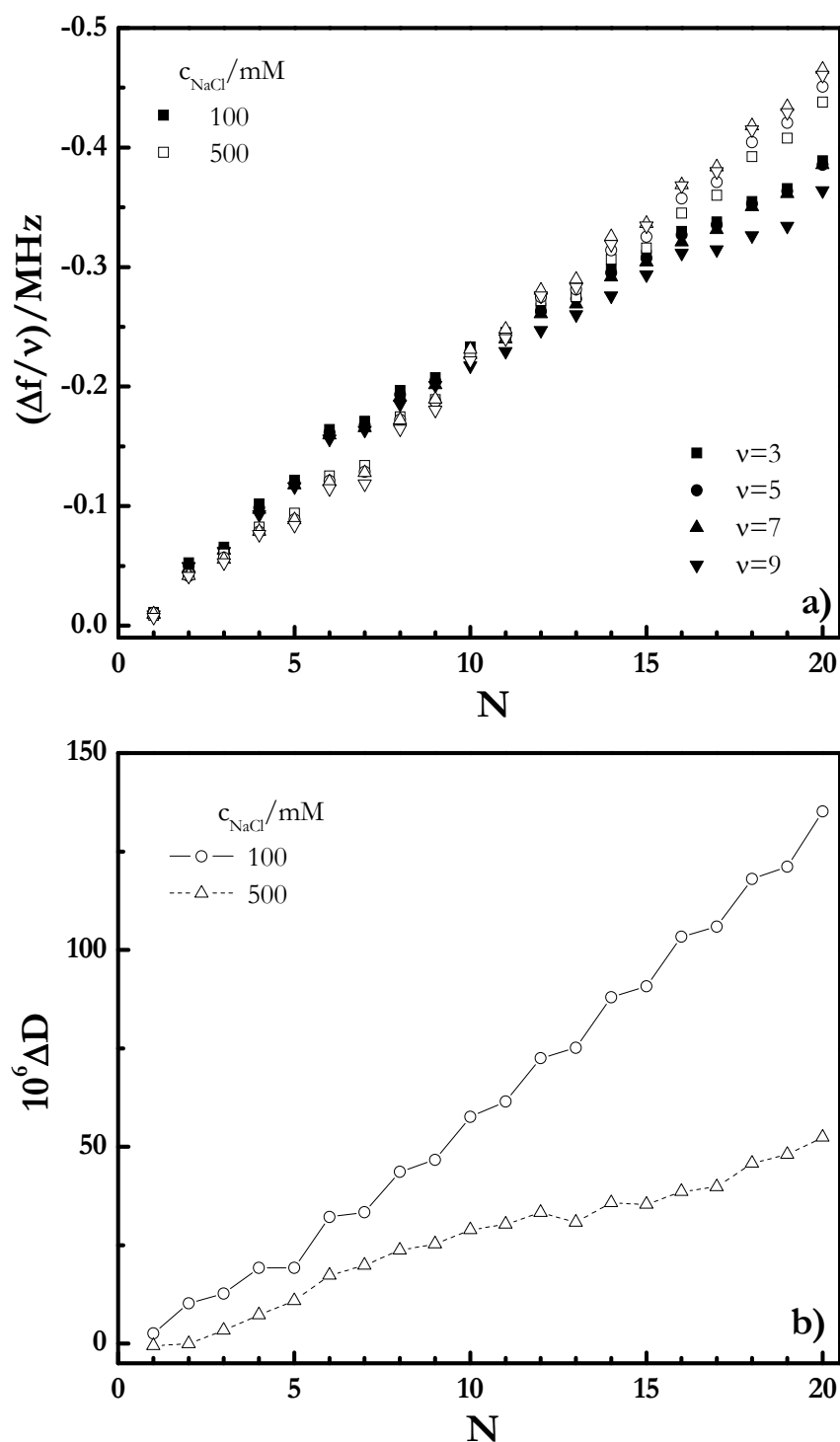


Figura 4.46 a) Dependencia de la frecuencia reducida del cristal de cuarzo de los distintos sobretonos para multicapas $(\text{PAH}+\text{PSS})_n$ construidas a distintas fuerzas iónicas (se muestran los sobretonos $\nu=3, 5, 7$ y 9 para las distintas concentraciones salinas con distintos símbolos). b) Dependencia del factor de disipación del tercer sobretono con el número de capas adsorbidas sobre el cristal de cuarzo a distintas fuerzas iónicas.

En el comportamiento del factor de disipación, también se pueden observar diferencias entre las multicapas de $(\text{PAH}+\text{PSS})_n$ (Figura 4.46.b) y las de $(\text{PDADMAC}+\text{PSS})_n$ (Figura 4.5.b). Mientras que en el caso de estas últimas la energía

disipada aumenta con la fuerza iónica como consecuencia de un incremento en la parte viscosa del módulo de cizalla, en el caso de las multicapas de $(\text{PAH}+\text{PSS})_n$ el comportamiento es el inverso. Esta diferencia se debe a la distinta naturaleza química de los polímeros lo que conduce a diferencias en las interacciones implicadas en la formación de las multicapas, en cada uno de los casos.

La Figura 4.47 muestra el crecimiento en espesor acústico de las multicapas de $(\text{PAH}+\text{PSS})_n$ en dos condiciones de fuerza iónica. Se observa, una relación lineal entre el espesor y el número de capas, para las multicapas de $(\text{PAH}+\text{PSS})_n^{20}$ tanto a baja como a alta fuerza iónica.

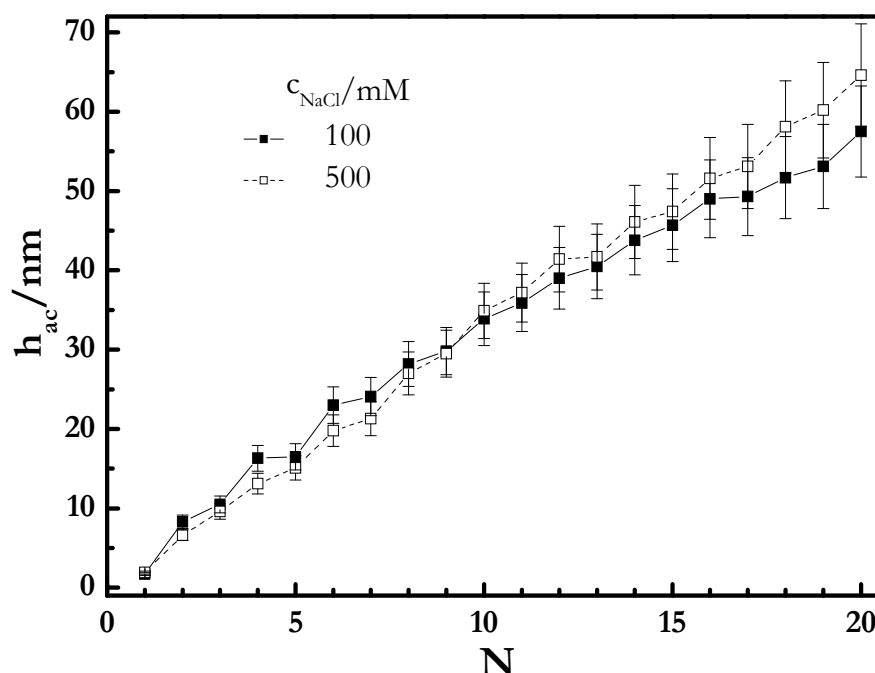


Figura 4.47 Gráfica del espesor acústico, h_{ac} , frente al número de capas para multicapas de $(\text{PAH}+\text{PSS})_n$ construidas a diferentes fuerzas iónicas.

Estos resultado están relacionados con el hecho de que el PAH es un polielectrolito débil, cuya densidad de carga depende del pH (en los experimentos aquí realizados se prepararon disoluciones con igual concentración de monómeros alilamina y HCl),^{27, 28} mientras que el PDADMAC es un polielectrolito fuerte y por tanto su densidad de carga es independiente del pH. Esto conduce a que para las multicapas de $(\text{PDADMAC}+\text{PSS})_n$ el aumento de la fuerza iónica incremente las contribuciones viscosas del comportamiento mecánico (ver Figura 4.31.b), debido a una reducción de la formación de pares iónicos entre PDADMAC y PSS, como consecuencia de una mayor condensación de iones en las cadenas poliméricas, que compiten con las cadenas poliméricas de signo opuesto por la complejación, dando lugar a un aumento en el factor de disipación con la fuerza iónica, debido a la pérdida de rigidez de la multicapa (menor grado de entrecruzamiento entre las cadenas). Sin embargo, para el caso de las

multicapas (PAH+PSS)_n la importancia de la interacción electrostática directa entre monómeros cargados presenta menor importancia, no siendo la interacción prioritaria para la formación de las multicapas. De esta forma el proceso de adsorción se ve influido por otros tipos de interacciones (reacción ácido-base), lo que implica que en lugar de una pérdida del entrecruzamiento iónico como consecuencia del aumento de fuerza iónica se produzca un incremento del número de puntos de enlace en la multicapa. Esto da lugar a un aumento en la rigidez de las multicapas.

4.2.2.2 Sobrecompensación de Carga

De manera análoga a lo observado para el caso de las multicapas de (PDADMAC+PSS)_n, el fenómeno de la sobrecompensación de cargas también aparece en la construcción de multicapas del sistema (PAH+PSS)_n.^{9, 65, 66} En el caso de este tipo de multicapas el estudio de la sobrecompensación se realizó mediante medidas de potencial ζ sobre multicapas depositadas en partículas coloidales de melanina formamida de 2 μm .^{**} La Figura 4.48 muestra la sobrecompensación de cargas en este sistema.

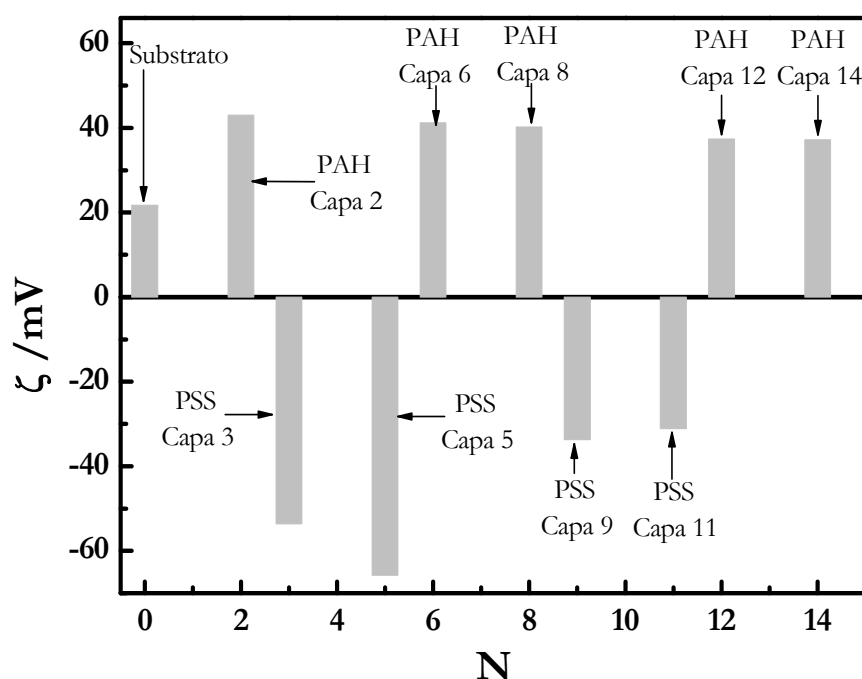


Figura 4.48 Variación del Potencial ζ con el número de capas para una multicapa tipo (PAH+PSS)_n depositada con una concentración de NaCl de 500 mM.

De los resultados observados en la Figura 4.48 se deduce la existencia de sobrecompensación de cargas en la formación de las multicapas, a pesar de que la

^{**} La deposición sobre partículas es análoga a la seguida en todos los experimentos anteriores, durante el lavado se realiza la separación de la suspensión de partículas del resto del polímero usando ciclos sucesivos de centrifugación-resuspensión. El empleo de la medida del potencial ζ para el estudio de la sobrecompensación en este sistema se debe a que es un protocolo altamente estandarizado.^{9, 65, 66}

formación de las multicapas no es estrictamente un mecanismo electrostático.

De manera análoga a lo presentado para el caso de las multicapas de (PDADMAC+PSS)_n, se puede obtener de las representación de los resultados de D-QCM, en forma de ΔD frente a $(\Delta f/\nu)$, la importancia de la componente entrópica en el proceso de adsorción de las capas,^{69, 70} los resultados se muestran en la Figura 4.49. Estos resultados ponen de manifiesto la mayor importancia de la componente entrópica (valores más bajos de la variación del factor de disipación) a medida que se incrementa la fuerza iónica, como consecuencia de un incremento de la liberación de contraiones a la disolución y por tanto un mayor número de puntos de unión entre las cadenas de polielectrolitos adyacentes.

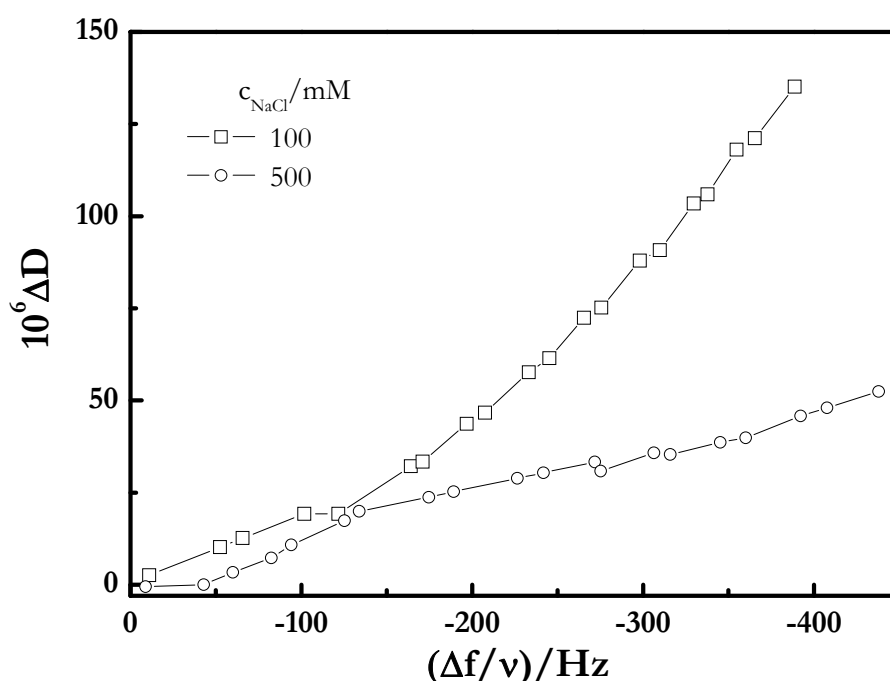


Figura 4.49 Representación de los resultados de D-QCM en la forma ΔD frente a $(\Delta f/\nu)$ para el tercer sobretodo ($\nu=3$) en multicapas de (PAH+PSS)_n construidas a diferentes fuerzas iónicas.

4.2.2.3 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas obtenidas mediante el análisis de los experimentos realizados empleando la D-QCM aparecen reflejadas en la Figura 4.50. Como ya se anticipó anteriormente, al analizar tanto el comportamiento de las variaciones de la frecuencia de resonancia como del factor de disipación, el comportamiento de las multicapas de (PAH+PSS)_n es distinto al previamente observado para el caso de multicapas de (PDADMAC+PSS)_n, si bien los valores de G' y G'' también se encuentran en la zona caucho, con valores de MPa. Las diferencias que se observan entre los dos sistemas estudiados radican en la ausencia de aumento de G'' con la fuerza iónica como consecuencia de un incremento de las uniones entre las cadenas que

conduce a una rigidificación de la estructura.

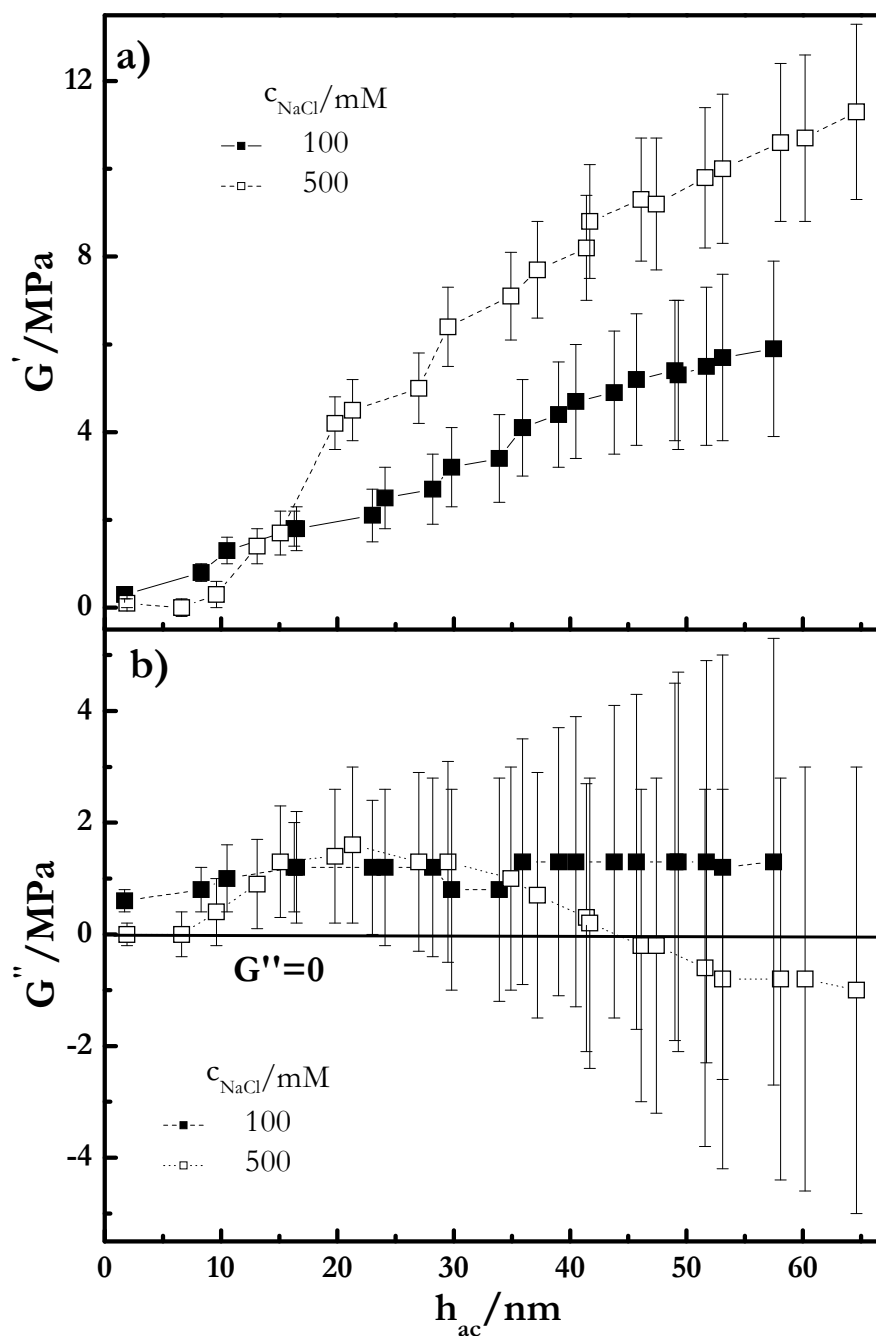


Figura 4.50 Propiedades mecánicas de multicapas de $(PAH+PSS)_n$ construidas a diferentes concentraciones de NaCl. a) G' frente a h_{ac} . b) G'' frente a h_{ac} .

El comportamiento mostrado en la Figura 4.50, indica un claro incremento de G' con la fuerza iónica y con el número de capas de manera análoga a las multicapas de $(PDADMAC+PSS)_n$, sin embargo, G'' es cero independientemente de la fuerza iónica. La rigidez que muestran las multicapas de $(PAH+PSS)_n$ está de acuerdo con la relación existente entre crecimiento lineal y escasa movilidad interna de las cadenas de estas multicapas.^{10, 95}

4.2.2.4 Cinética de adsorción

La cinética de adsorción de las multicapas de $(\text{PAH}+\text{PSS})_n$ también se puede describir utilizando las ecuaciones (4.14) y (4.16), como se puede observar en el ejemplo representado en la Figura 4.51.⁸²⁻⁸⁴

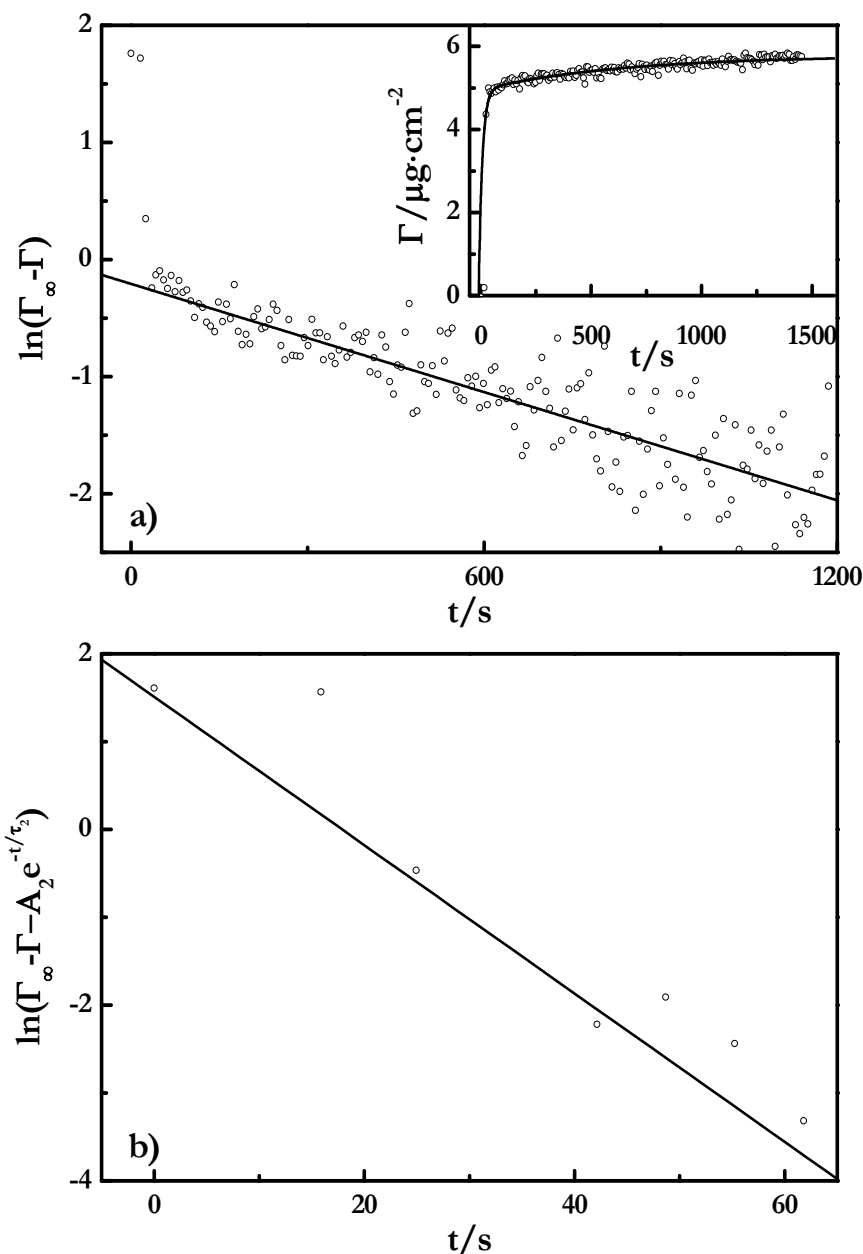


Figura 4.51 Ajuste a dos exponenciales según la Ec.(4.16) para una capa de PSS en una multicapa $(\text{PDADMAC}+\text{PSS})_n$ construida a una concentración de NaCl de 100 mM (ver figura insertada en figura a). a) Gráfica del $\ln(\Gamma_\infty - \Gamma)$ frente al tiempo. b) Comportamiento a tiempos cortos del proceso de adsorción, donde la representación de la gráfica $\ln(\Gamma_\infty - \Gamma - A_2 e^{-t/\tau_2})$ frente al tiempo. Los parámetros obtenidos de los datos experimentales son $A_1=2.8\pm0.01 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$, $A_2=0.8\pm0.1 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$, $\tau_1=16\pm5 \text{ s}$ and $\tau_2=637\pm40 \text{ s}$.

Estos datos confirman la existencia de un proceso bimodal en la adsorción de las capas de polímero en las multicapas tipo $(\text{PAH}+\text{PSS})_n$, en concordancia con las

multicapas de (PDADMAC+PSS)_n. Sin embargo, el análisis detallado de las distintas cinéticas permite obtener diferencias significativas entre los procesos de adsorción en ambos tipos de multicapas (ver Figura 4.52). Cabe destacar que en los tiempos obtenidos para las multicapas de (PAH+PSS)_n ambos tiempos característicos son independientes de N debido a que para el crecimiento lineal no cabe esperar la existencia de reorganizaciones internas³⁶ en la multicapa que conduzcan a que los tiempos se encuentren afectados por el número de capa donde se está produciendo la adsorción.

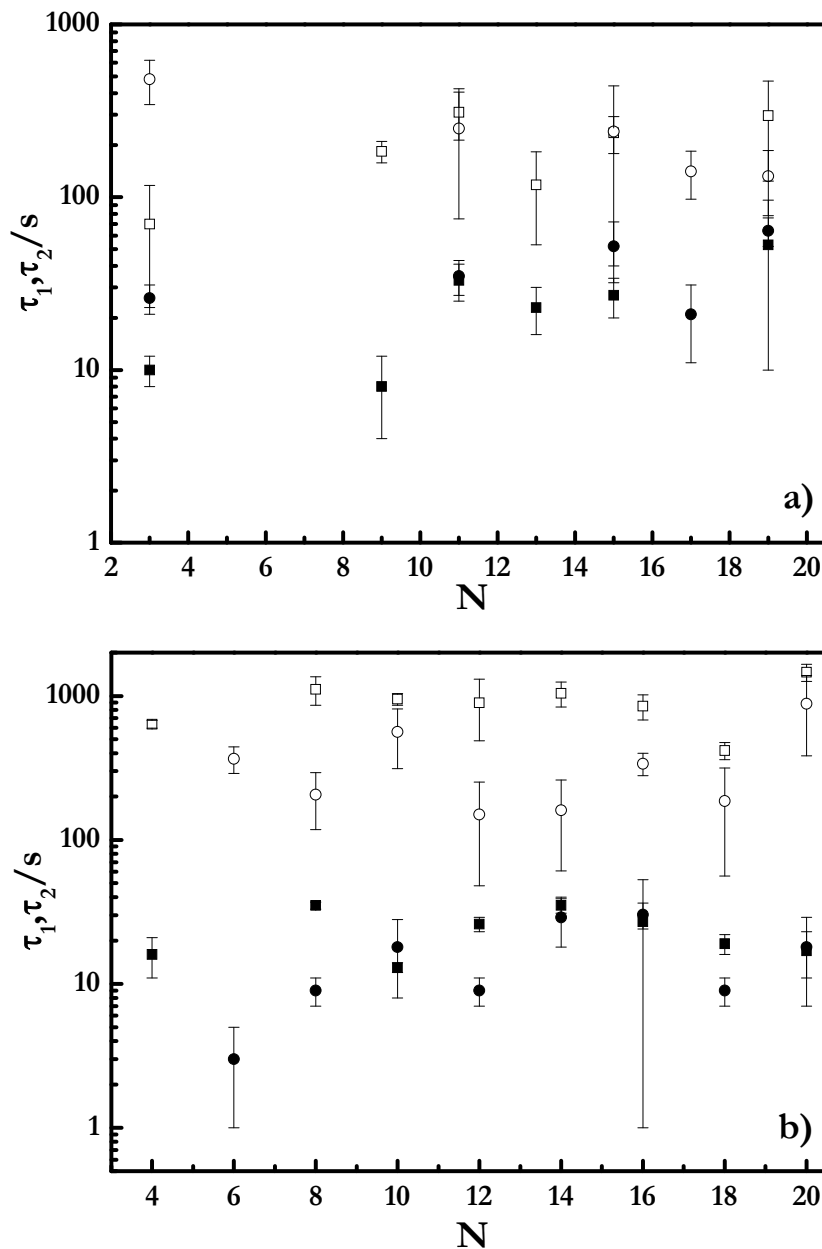


Figura 4.52 Tiempos de adsorción obtenidos según la ec.(4.16) para ambos polielectrolitos en multicapas de (PAH+PSS)_n construidas a diferente fuerza iónica. a) Capas de PAH. b) Capas de PSS. En ambas gráficas los símbolos rellenos corresponden al tiempo del primer proceso (rápido) y los símbolos vacíos al del segundo proceso (lento), por otro lado los cuadrados corresponden a la adsorción a una concentración de sal de 100 Mm y los círculos a la adsorción desde una concentración salina de 500 mM.

La Tabla IV.21 muestra los valores de los tiempos de adsorción para las capas de PAH y de PSS depositadas a diferentes fuerzas iónicas.

Tabla IV.21 Tiempos de adsorción para PAH y PSS en las multicapas construidas.

Polímero	[NaCl]/mM	τ_1/s	τ_2/s
PAH	100	12±3	171±27
	500	32±6	162±40
PSS	100	19±3	650±81
	500	8±2	278±39

4.3 CONCLUSIONES

- Construcción de las multicapas

El proceso de adsorción de las multicapas se ha mostrado irreversible en la escala de tiempos de medida, la explicación radica en la alta ganancia de entropía que se encuentra asociada al proceso de adsorción de las cadenas poliméricas.

- Crecimiento de las películas.

Existe una alta dependencia de la fuerza iónica empleada para la adsorción de las multicapas sobre el crecimiento de las mismas, el efecto que produce el incremento de la concentración salina de las disoluciones empleadas es aumentar el espesor global de las multicapas tanto para el caso de las multicapas de (PDADMAC+PSS)_n como para el caso de las multicapas de (PAH+PSS)_n. Para el primer caso estudiado la fuerza iónica provoca una transición entre un crecimiento lineal (bajas fuerzas iónicas) y un crecimiento no lineal, típicamente conocido como crecimiento exponencial (altas fuerzas iónicas). En el caso de las multicapas de (PAH+PSS)_n no aparece dicha transición. En el caso de multicapas de (PDADMAC+PSS)_n adsorbidas en una interfase fluida se observa un crecimiento claramente lineal en todos los valores de fuerza iónica.

- Estructura interna de las multicapas

Los resultados experimentales observados por reflectividad de neutrones y Rayos X, en combinación con XPS, han mostrado la gran importancia que presenta el tiempo de adsorción de las capas en la estructura interna de las multicapas, generándose estructuras altamente interpenetradas cuando se lleva el proceso de adsorción hasta tiempos lo suficientemente largos para alcanzar el equilibrio de adsorción, prueba de esto son los resultados mostrados para el (PDADMAC+PSS)_n.

- Compensación de cargas

La sobrecompensación de cargas es el motor de la formación de multicapas de materiales cargados, sin embargo, para garantizar la estabilidad de las multicapas es necesaria la existencia de electroneutralidad a nivel macroscópico de las películas y esto se puede conseguir por dos medios distintos por interacción directa entre cadenas poliméricas de signo opuesto, compensación intrínseca, o por participación de contraiones, compensación extrínseca.

- Contenido en agua de las multicapas

El contenido promedio de agua en las multicapas decrece desde valores altos (cerca al 80%) para películas con menos de cinco 5 capas, esto es consecuencia de que la deposición de las primeras capas no se produce de manera homogénea. A alto número de capas ($N > 20$), el contenido en agua alcanza un valor casi constante con N , que se ve incrementado por efecto de la fuerza iónica.

- Propiedades mecánicas

Los valores tanto del módulo de cizalla, G' , de las multicapas adsorbidas sobre un sólido, como el módulo de almacenamiento dilacional de las películas adsorbidas en una interfase fluida, presentan valores en la zona de los MPa que coincide con polímeros en la zona *rubbery*, lo que entra en concordancia con el efecto plastificante que presenta el agua en las multicapas.

En las películas adsorbidas sobre un sólido, se produce un incremento de la componente viscosa con el aumento de la fuerza iónica en el caso de las multicapas de (PDADMAC+PSS)_n, observándose valores de $G' \approx G''$, esto implica que el aumento de la fuerza iónica induce un comportamiento típico de gel polimérico en las multicapas, que entraría en concordancia con los altos valores observados de contenido en agua.

- Respuesta al stress osmótico

Las multicapas de (PDADMAC+PSS)_n han mostrado respuesta al cambio de fuerza iónica del medio que las rodea, se han encontrado cambios de espesor en un proceso de hinchamiento-deshinchamiento cuando las multicapas son sometidas a un cambio de fuerza iónica tras su formación. Por otro lado, se observó una histéresis en el proceso, que depende de la fuerza iónica empleada en el crecimiento de las multicapas.

- Cinética de adsorción

Se ha observado que el proceso de adsorción es un proceso bimodal, constituido por una primera etapa donde se produce la difusión de los polímeros hasta la superficie, seguida de un proceso lento asociada a la reorganización de las cadenas preadsorbidas.

Dentro de la cinética de adsorción se ha observado una clara dependencia con el modelo de crecimiento de las multicapas.

En el caso de la adsorción de multicapas de (PDADMAC+PSS)_n sobre un sólido, donde existe un crecimiento tipo exponencial, el proceso lento de la cinética de adsorción muestra dependencia con el número de capa de capa que se está adsorbiendo, dado que el crecimiento exponencial se encuentra correlacionado con reorganizaciones internas de las cadenas poliméricas, si existe mayor espesor en el que reorganizarse las cadenas que se adsorben, conducen a que este proceso sea más lento. Sin embargo, para el caso de las multicapas de (PAH+PSS)_n no existe variación en el tiempo lento de adsorción con el número, lo que implica la ausencia de procesos reorganizativos de las cadenas adsorbidas a lo largo de la multicapa.

Para el caso de las multicapas de (PDADMAC+PSS)_n adsorbidas en una interfase fluida, se observa que para el caso capas de PSS existe una independencia de la cinética con el número de capas, excepto para la primera capa, comportamiento típico para multicapas que crecen linealmente. Sin embargo, para las capas de PDADMAC se observan dos tipos de cinéticas relacionado con la mayor o menor proximidad a la interfase y por ello con diferencias en las interacciones implicadas en el proceso de adsorción.

BIBLIOGRAFÍA

1. Decher, G.; Hong, J.-D.; Schmitt, J., Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces. *Thin Solid Films* **1992**, 210/211, 831-835.
2. Decher, G.; Schmitt, J., Fine-tuning of the film thickness of ultrathin multilayer films composed of consecutively alternating layers of anionic and cationic polyelectrolytes. *Progress in Colloid and Polymer Science*. **1992**, 89, 160-164.
3. Von Klitzing, R.; Kolaric, B.; Jaeger, W.; Brandt, A., Structuring of poly(DADMAC) chains in aqueous media: a comparison between bulk and free-standing film measurements. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2002**, 4, 1907-1914.
4. Rosser, R. W.; Nemoto, N.; Schrag, J. L.; Ferry, J. D., Infinite-dilution viscoelastic properties of sodium poly(styrene sulfonate). *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **1978**, 16, 1031-1040.
5. Drifford, M.; Dalbiez, J. P., Effect of salt on sodium polystyrene sulfonate measured by light-scattering. *Biopolymers* **1985**, 24, 1501-1514.
6. Abad, C.; Braco, L.; Soria, V.; Garcia, R.; Campos, A., Solution properties of polyelectrolytes 1: Exclusion chromatography of sodium polystyrene sulfonate in salt-free water as eluent. *British Polymer Journal* **1987**, 19, 489-500.
7. Vink, H., Dynamic properties and structure of salt-free polystyrene sulfonate solutions. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I* **1987**, 83, 801-811.
8. Soria, V.; Garcia, R.; Campos, A.; Braco, L.; Abad, C., Solution properties of polyelectrolytes 3: Effect of sodium polystyrene sulfonate concentration on viscometric and size exclusion chromatographic behavior at different ionic strengths. *British Polymer Journal* **1988**, 20, 115-123.
9. Caruso, F.; Lichtenfeld, H.; Donath, E.; Möhwald, H., Investigation of electrostatic interactions in polyelectrolyte multilayer films: Binding of anionic fluorescent probes to layers assembled onto colloids. *Macromolecules* **1999**, 32, 2317-2328.
10. Mueller, R.; Kohler, K.; Weinkamer, R.; Sukhorukov, G.; Fery, A., Melting of PDADMAC/PSS capsules investigated with AFM force spectroscopy. *Macromolecules* **2005**, 38, 9766-9771.
11. Kohler, K.; Möhwald, H.; Sukhorukov, G. B., Thermal behavior of polyelectrolyte multilayer microcapsules 2: Insight into molecular mechanisms for the PDADMAC/PSS system. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, 24002-24010.
12. Jaber, J. A.; Schlenoff, J. B., Counterions and water in polyelectrolyte multilayers: A tale of two polycations. *Langmuir* **2007**, 23, 896-901.
13. Ladhari, N.; Hemmerle, J.; Ringwald, C.; Haikel, Y.; Voegel, J. C.; Schaaf, P.; Ball, V., Stratified PEI-(PSS-PDADMAC)(20)-PSS-(PDADMAC-TiO₂)(n) multilayer films produced by spray deposition. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2008**, 322, 142-147.
14. Lavalley, P.; Gergely, C.; Cuisinier, F. J. G.; Decher, G.; Schaaf, P.; Voegel, J. C.; Picart, C., Comparison of the structure of polyelectrolyte multilayer films exhibiting a linear and an exponential growth regime: An in situ atomic force microscopy study. *Macromolecules* **2002**, 35, 4458-4465.

15. Poptoshev, E.; Schoeler, B.; Caruso, F., Influence of solvent quality on the growth of polyelectrolyte multilayers. *Langmuir* **2004**, 20, 829-834.
16. Smith, R. N.; McCormick, M.; Barrett, C. J.; Reven, L.; Spiess, H. W., NMR studies of PAH/PSS polyelectrolyte multilayers adsorbed onto silica. *Macromolecules* **2004**, 37, 4830-4838.
17. Safouane, M.; Miller, R.; Möhwald, H., Surface viscoelastic properties of floating polyelectrolyte multilayers films: A capillary wave study. *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, 292, 86-92.
18. Elzbieciak, M.; Zapotoczny, S.; Nowak, P.; Krastev, R.; Nowakowska, M.; Warszynski, P., Influence of pH on the structure of multilayer films composed of strong and weak polyelectrolytes. *Langmuir* **2009**, 25, 3255-3259.
19. Tristan, F.; Menchaca, J. L.; Cuisinier, F.; Perez, E., Granular structure of self-assembled PAA/PAH and PSS/PAH nascent films imaged in situ by LC-AFM. *Journal Physical Chemistry B* **2008**, 112, 6322-6330.
20. Dubas, S. T.; Schlenoff, J. B., Factors controlling the growth of polyelectrolyte multilayers *Macromolecules* **1999**, 32, 8153-8160.
21. Schlenoff, J. B.; Dubas, S. T., Mechanism of polyelectrolyte multilayer growth: Charge overcompensation and distribution *Macromolecules* **2001**, 34, 592-598.
22. Zhang, X.; Sun, Y. P.; Gag, M. L.; Kong, X. X.; Shen, J. C., Effects of pH on the supramolecular structure of polymeric molecular deposition films. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1996**, 197, 509-515.
23. Salomaki, M.; Vinokurov, I. A.; Kankare, J., Effect of temperature on the buildup of polyelectrolyte multilayers. *Langmuir* **2005**, 21, 11232-11240.
24. Salomaki, M.; Laiho, T.; Kankare, J., Counteranion-controlled properties of polyelectrolyte multilayers. *Macromolecules* **2004**, 37, 9585-9590.
25. Salomaki, M.; Kankare, J., Modeling the growth processes of polyelectrolyte multilayers using a quartz crystal resonator. *Journal of Physical Chemistry B* **2007**, 111, 8509-8519.
26. Salomaki, M.; Kankare, J., Specific anion effect in swelling of polyelectrolyte multilayers. *Macromolecules* **2008**, 41, 4423-4428.
27. Schmitt, J.; Grünewald, T.; Kjaer, K.; Pershan P.; Decher, G.; Lösche, M., The internal structure of layer-by-layer adsorbed polyelectrolyte films: A neutron and X-ray reflectivity study. *Macromolecules* **1993**, 26, 7058-7063.
28. Lösche, M.; Schmitt, J.; Decher, G.; Bouwman, W. G.; Kjaer, K., Detailed structure of molecularly thin polyelectrolyte multilayer films on solid substrates as revealed by neutron reflectometry *Macromolecules* **1998**, 31, 8893-8906.
29. Ferri, J. K.; Dong, W.-F.; Miller, R.; Möhwald, H., Elastic moduli of asymmetric ultrathin free-standing polyelectrolyte nanocomposites. *Macromolecules* **2006**, 39, 1532-1537.
30. Svitova, T. F.; Wetherbee, M. J.; Radke, C. J., Dynamics of surfactant sorption at the air/water interface: continuous-flow tensiometry. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2003**, 261, 170-179.
31. Svitova, T. F.; Radke, C. J., AOT and Pluronic F68 coadsorption at fluid/fluid interfaces: A continuous-flow tensiometry study. *Industrial and Engineering Chemical Research* **2005**, 44, 1129-1138.
32. Kwok, D. Y.; Neumann, A. W., Contact angle measurement and contact angle interpretation. *Advances in Colloid and Interface Science* **1999**, 81, 167-249.

33. Viitala, T.; Hautala, J. T.; Vuorinen, J.; Wiedmer, S. K., Structure of anionic phospholipid coatings on silica by dissipative quartz crystal microbalance *Langmuir* **2007**, 23, 609-618.
34. Dijt, J. C.; Cohen-Stuart, M. A.; Fleer, G. J., Kinetics of polymer adsorption and desorption in capillary-flow. *Macromolecules* **1992**, 25, 5416-5423.
35. Lowack, K.; Helm, C. A., Molecular mechanism controlling the self-assembly process of polyelectrolyte multilayers. *Macromolecules* **1998**, 31, 823-833.
36. Picart, C.; Mutterer, J.; Richert, L.; Luo, Y.; Prestwisch, G. D.; Schaff, P.; Voegel, J. C.; Lavallo, P., Molecular basis for the explanation of the exponential growth of polyelectrolyte multilayers *PNAS* **2002**, 99, 12531-12535.
37. Lavallo, P.; Picart, C.; Mutterer, J.; Gergely, C.; Reiss, H.; Voegel, J. C.; Senger, B.; Schaaf, P., Modeling the buildup of polyelectrolyte multilayer films having exponential growth. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, 635-648.
38. McAloney, R. A.; Sinyor, M.; Dudnik, V.; Goh, M. C., Atomic Force Microscopy studies of salt effects on polyelectrolyte multilayer film morphology. *Langmuir* **2001**, 17, 6655-6663.
39. Johannsmann, D.; Mathauer, K.; Wegner, G.; Knoll, W., Viscoelastic properties of thin-films probed with a quartz-crystal resonator *Physical Review B* **1992**, 46, 7808-7815.
40. Johannsmann, D., Derivation of the shear compliance of thin films on quartz resonators from comparison of the frequency shifts on different harmonics: A perturbation analysis. *Journal of Applied Physics* **2001**, 89, 6356-6364.
41. Hook, F.; Kasemo, B.; Nylander, T.; Fant, C.; Scott, K.; Elwing, H., Variations in coupled water, viscoelastic properties, and film thickness of a Mefp-1 protein film during adsorption and cross-linking: A quartz crystal microbalance with dissipation monitoring, ellipsometry, and surface plasmon resonance study. *Analytical Chemistry* **2001**, 73, 5796-5804.
42. Janshoff, A.; Galla, H. J.; Steinem, C., Piezoelectric mass-sensing devices as biosensors: An alternative to optical biosensors? *Angewandte Chemie-International Edition* **2000**, 39, 4004-4032.
43. Sauerbrey, G., Verwendung von schwingquarzen zur wägung dünner schichten und zur mikrowägung. *Zeitschrift für Physik* **1959**, 155, 206-222.
44. Steinem, C.; Janshoff, A., *Piezoelectric Sensors*. Springer-Verlag: Berlin-Heidelberg, 2007.
45. Liu, G.; Zou, S.; Fu, L.; Zhang, G., Roles of chain conformation and interpenetration in the growth of a polyelectrolyte multilayer. *Journal of Physical Chemistry B* **2008**, 112, 4167-4171.
46. Nobuhisa, I.; Tsuyoshi, O., Analytical solution of Poisson-Boltzmann equation for two-dimensional many-center problem. *Journal of Chemical Physics* **1959**, 30, 1115-1116.
47. Oosawa, F., Deformation of networks by detachment and formation of crosslinks. *Journal of Polymer Science* **1958**, 32, 229-246.
48. Jackson, J. L.; Lifson, S.; Coriell, S. R.; Manning, G. S., Association times of counterions to polyelectrolytes in solution. *Journal of Chemical Physics* **1969**, 50, 5045.
49. Manning, G. S., Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions I: Colligative properties. *Journal of Chemical Physics* **1969**, 51, 924-933.
50. Manning, G. S., Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions II: Self-diffusion of small ions. *Journal of Chemical Physics* **1969**, 51, 934-938.

51. Manning, G. S., Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions III: An analysis based on Mayer ionic solution theory. *Journal of Chemical Physics* **1969**, 51, 3249-3252.
52. Manning, G. S., Polyelectrolytes. *Annual Review of Physical Chemistry* **1972**, 23, 117-141.
53. Dobrynin, A.V.; Rubinstein, M., Theory of polyelectrolytes in solutions and at interfaces. *Progress in Polymer Science* **2005**, 30, 1049-1118.
54. Dobrynin, A.V., Theory and simulations of charged polymers: From solution properties to polymeric nanomaterials. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2008**, 13, 376-388.
55. De Gennes, P. G.; Pincus, P.; Velasco, R. M.; Brochard, F., Remarks on polyelectrolyte conformation *Journal de Physique* **1976**, 37, 1461-1474.
56. Decher, G.; Schlenoff, J. B., *Multilayer Thin Films-Sequential Assembly of Nanocomposite Materials*. Wiley-VCH Verlag: Berlin, 2003.
57. Azzam, R. M. A.; Bashara, N. M., *Ellipsometry and polarized light*. Elsevier: Amsterdam, 1987.
58. Tompkins, H. G., *A User's Guide to Ellipsometry*. Academic Press Inc.: Amsterdam, 1993.
59. Glinel, K.; Moussa, A.; Jonas, A. M.; Laschewsky, A., Influence of polyelectrolyte charge density on the formation of multilayers of strong polyelectrolytes at low ionic strength. *Langmuir* **2002**, 18, 1408-1412.
60. Schoeler, B.; Kumaraswamy, G.; Caruso, F., Investigation of the influence of polyelectrolyte charge density on the growth of multilayer thin films prepared by the layer-by-layer technique. *Macromolecules* **2002**, 35, 889-897.
61. Panchagnula, V.; Jeon, J.; Dobrynin, A. V., Molecular dynamics simulations of electrostatic layer-by-layer self-assembly. *Physical Review Letters* **2004**, 93, 037801.
62. Kumaki, J.; Kawauchi, T.; Yashima, E., "Reptational" movements of single synthetic polymer chains on substrate observed by in-situ Atomic Force Microscopy. *Macromolecules* **2006**, 39, 1209-1215.
63. Lin, E. K.; Wu, W.; Satija, S. K., Polymer interdiffusion near an attractive solid substrate. *Macromolecules* **1997**, 30, 7224-7231.
64. Caruso, F.; Donath, E.; Möhwald, H., Influence of polyelectrolyte multilayer coatings on Förster resonance energy transfer between 6-Carboxyfluorescein and Rhodamine B-labeled particles in aqueous solution. *Journal of Physical Chemistry B* **1998**, 102, 2011-2016.
65. Joanny, J. F., Polyelectrolyte adsorption and charge inversion. *The European Physical Journal B* **1999**, 9, 117-122.
66. Sauvage, J. P., *Comprehensive Supramolecular Chemistry*. Pergamon Press: Oxford, 1996.
67. Schlenoff, J. B.; Ly, H.; Li, M., Charge and mass balance in polyelectrolyte multilayers. *Journal of American Chemical Society* **1998**, 120, 7626-7634.
68. De Feijter, J. A.; Benjamins, J.; Veer, F. A., Ellipsometry as a tool to study the adsorption behavior of synthetic and biopolymers at the air-water interface. *Biopolymers* **1978**, 17, 1759-1772.
69. Höök, F.; Rodahl, M.; Brzezinski, P.; Kasemo, B., Energy dissipation kinetics for protein and antibody-antigen adsorption under shear oscillation on a quartz crystal microbalance. *Langmuir* **1998**, 14, 729-734.

70. Gurak, E.; Dupont-Gillain, C.; Booth, J.; Roberts, C. J.; Rouxhet, P. G., Resolution of the vertical and horizontal heterogeneity of adsorbed collagen layers by combination of QCM-D and AFM. *Langmuir* **2005**, 21, 10684-10692.
71. Halthur, T. J.; Elofsson, U. M., Multilayers of charged polypeptides as studied by in situ ellipsometry and quartz crystal microbalance with dissipation. *Langmuir* **2004**, 20, 1739-1745.
72. Enarsson, L.E.; Wägberg, L., Adsorption kinetics of cationic polyelectrolytes studied with stagnation point adsorption reflectometry and quartz crystal microgravimetry. *Langmuir* **2008**, 24, 7329-7337.
73. Enarsson, L.E.; Wägberg, L., Conformation of preadsorbed polyelectrolyte layers on silica studied by secondary adsorption of colloidal silica. *Journal of Colloid and Interface Science* **2008**, 325, 84-92.
74. Tsukruk, V. V.; Bliznyuk, V. N.; Visser, D.; Campbell, A. L.; Bunning, T. J.; Adams, W.W., Electrostatic deposition of polyionic monolayers on charged surfaces. *Macromolecules* **1997**, 30, 6615-6625.
75. Vaccaro, A.; Hierrezuelo, J.; Skarba, M.; Galletto, P.; Kleimann, J. r.; Borkovec, M., Structure of an Adsorbed polyelectrolyte monolayer on oppositely charged colloidal particles. *Langmuir* **2009**, 25, 4864-4867.
76. Källrot, N.; Dahlqvist, M.; Linse, P., Dynamics of polymer adsorption from bulk solution onto planar surfaces. *Macromolecules* **2009**, 42, 3641-3649.
77. Ladam, G.; Schaad, P.; Voegel, J. C.; Schaaf, P.; Decher, G.; Cuisinier, F., In situ determination of the structural properties of initially deposited polyelectrolyte multilayers. *Langmuir* **2000**, 16, 1249-1255.
78. <http://www.ncnr.nist.gov/resources/sldcalc.html>.
79. Ball, V.; Ramsden, J. J., Buffer dependence of refractive index increments of protein solutions *Biopolymers* **1998**, 46, 489-492.
80. Larsson, R. G., *The Structure and Rheology of Complex Fluids*. Oxford University Press: Oxford, 1999.
81. Bertrand, P.; Jonas, A.; Laschewsky, A.; Legras, R., Ultrathin polymer coatings by complexation of polyelectrolytes at interfaces: suitable materials, structure and properties *Macromolecular Rapid Communication* **2000**, 21, 319-348.
82. Raposo, M.; Pontes, R. S.; Mattoso, L. H. C.; Oliveira, O. N., Kinetics of adsorption of poly(o-methoxyaniline) self-assembled films *Macromolecules* **1997**, 30, 6095-6101.
83. Chiang, C.-Y.; Starov, V. M.; Hall, M. S.; Lloyd, D. R., Crystallization kinetics of polymer-solvent systems 2: Experimental verification of the model *Colloid Journal (Russian Academy of Sciences, English Translation)* **1997**, 59, 236-247.
84. Chiang, C.-Y.; Starov, V. M.; Lloyd, D. R., Crystallization kinetics of a polymer-solvent system 1: Derivation of model-equations *Colloid Journal (Russian Academy of Sciences, English Translation)* **1995**, 57, 715-724.
85. Ferri, J. K.; Dong, W.-F.; Miller, R., Ultrathin free-standing polyelectrolyte nanocomposites: a novel method for preparation and characterization of assembly dynamics. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, 14764-14768.
86. Monroy, F.; Ortega, F.; Rubio, R. G., Dilatational rheology of insoluble polymer monolayers: Poly(vinylacetate). *Physical Review E* **1998**, 58, 7629.

87. Hilles, H.; Maestro, A.; Monroy, F.; Ortega, F.; Rubio, R. G.; Velarde, M. G., Polymer monolayers with a small viscoelastic linear regime: Equilibrium and rheology of poly(octadecyl acrylate) and poly(vinyl stearate). *The Journal of Chemical Physics* **2007**, 126, 124904.
88. Loglio, G.; Tesei, U.; Cini, R., Spectral data of surface viscoelastic modulus acquired via digital fourier transformation. *Journal of Colloid and Interface Science* **1979**, 71, 316-320.
89. Dimova, R.; Danov, K.; Pouligny, B.; Ivanov, I. B., Drag of a solid particle trapped in a thin film or at an interface: influence of surface viscosity and elasticity. *Journal of Colloid and Interface Science* **2000**, 226, 35-43.
90. Gardner, J. W.; Addison, J. V.; Schechter, R. S., A constitutive equation for a viscoelastic interface. *AIChE Journal* **1975**, 24, 400-406.
91. Saulnier, P.; Boury, F.; Malzert, A.; Heurtault, B.; Ivanova, T.; Cagna, A.; Panaiotov, I.; Proust, J. E., Rheological model for the study of dilational properties of monolayers. comportment of Dipalmitoylphosphatidylcholine (DPPC) at the Dichloromethane (DCM)/Water interface under ramp type or sinusoidal perturbations. *Langmuir* **2001**, 17, 8104-8111.
92. Monroy, F.; Rivillon, S.; Ortega, F.; Rubio, R. G., Dilational rheology of Langmuir polymer monolayers: Poor-solvent conditions. *The Journal of Chemical Physics* **2001**, 115, 530-539.
93. Freer, E. M.; Yim, K. S.; Fuller, G. G.; Radke, C. J., Shear and dilational relaxation mechanisms of globular and flexible proteins at the Hexadecane/Water interface. *Langmuir* **2004**, 23, 10159-10167.
94. Freer, E. M.; Yim, K. S.; Fuller, G. G.; Radke, C. J., Interfacial rheology of globular and flexible proteins at the Hexadecane/Water interface: Comparison of shear and dilatation deformation. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, 3835-3844
95. Heuvingh, J.; Zappa, M.; Fery, A., Salt softening of polyelectrolyte multilayer capsules. *Langmuir* **2005**, 21, 3165-3171.
96. Schlenoff, J. B.; Ly, H.; Li, M., Charge and Mass Balance in Polyelectrolyte Multilayers. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, 120, 7626-7634.
97. Petersen, P. B.; Saykally, R. J., Is the liquid water surface basic or acidic? Macroscopic vs. molecular-scale investigations. *Chemical Physics Letters* **2008**, 458, 255-261.

5

CONSTRUCCIÓN DE MULTICAPAS DE POLIELECTROLITOS: EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN Y DE LA DENSIDAD DE CARGA

Entre los factores que afectan al proceso de construcción de las multicapas de polielectrolitos, dos de los menos estudiados en la bibliografía han sido la concentración de polímero, en las disoluciones utilizadas en el ensamblaje,¹ y la densidad de carga de las cadenas poliméricas.^{2, 3}

Resulta de gran interés el estudio del efecto de la concentración de polímero en la construcción de multicapas debido a que este factor puede modificar de forma notable,*

* Un claro ejemplo donde se observa la influencia de las propiedades de las disoluciones poliméricas se mostró en el Capítulo 4 cuando se analizaron los cambios en el crecimiento de multicapas tipo (PDADMAC+PSS)_n por efecto de la fuerza iónica.

tanto el propio proceso de crecimiento y la estructura, como las propiedades finales de la multicapa.

La modificación de la densidad de carga de las cadenas poliméricas, lo que implica variaciones en las distancias carga-carga dentro del polielectrolito, conduce a cambios conformacionales de la cadena polimérica y como consecuencia se modifica la estructura de las capas adsorbidas,^{3,4} e incluso el grado de inversión de carga tras la adsorción.^{5,6}

La densidad de carga es un parámetro de gran importancia para el control del ensamblaje de las multicapas, existiendo en la bibliografía una amplia discusión sobre la existencia de una densidad de carga crítica para el ensamblaje de las multicapas,² por debajo de la cual no sería posible el ensamblaje de las mismas.^{4, 6-8} Sin embargo, otros estudios muestran que es posible construir multicapas incluso con densidades de carga extremadamente bajas e incluso en algunos casos con polímeros de naturaleza neutra.⁹ Esto sugiere que para la formación de las multicapas junto a las interacciones puramente electrostáticas pueden aparecer interacciones secundarias tales como reacciones ácido-base, enlaces de hidrógeno e interacciones hidrofóbicas.¹⁰⁻¹³

El objetivo del presente capítulo es presentar un estudio de los efectos que producen, sobre el ensamblaje de las multicapas, factores como la concentración de polímero en las disoluciones y los cambios de densidad de carga de las cadenas utilizadas, para la fabricación de las multicapas, los experimentos presentados en este capítulo han sido realizados básicamente con D-QCM y elipsometría.

5.1 PARTE EXPERIMENTAL

5.1.1 Materiales

Para la construcción de las multicapas en el presente capítulo, se han empleado dos grupos de polímeros. En primer lugar, se han empleados los polímeros ya comentados en el Capítulo 4, estudiándose el efecto de la concentración de PDADMAC o PAH sobre la construcción de multicapas y manteniéndose en todos los casos la concentración de PSS constante ($1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$). Para todos los experimentos realizados, en esta primera parte del capítulo, se mantuvo la concentración de NaCl constante en 500 mM.

En segundo lugar, se realizó un estudio con una serie de copolímeros de bloque de naturaleza anfifílica (de carácter policationico), estos copolímeros se pueden obtener con distinta densidad de carga variando las proporciones de los componentes durante su proceso de síntesis.¹⁴ Estos copolímeros han sido combinados, para construir multicapas, con PSS a concentración constante ($0.5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$), estudiando tanto el efecto de la concentración en disolución como el efecto de la densidad de carga. En los experimentos

realizados con estos copolímeros la concentración de NaCl fue mantenida en todos los casos en 50 mM.

Los copolímeros utilizados, son del tipo PDMAEMA-PCL-PDMAEMA^{†,‡} (de aquí en adelante se utilizará para referirnos a estos copolímeros la abreviatura PDMAEMA_a(x), donde (x) indica la densidad de carga, y la “a” que aparece como subíndice hace referencia a la particularidad de que es posible obtenerlos en dos formas químicas distintas: la forma clorhidratada donde “a = Cl” y la cuaternizada donde “a = Cu”, ambas formas se esquematizan en la Figura 5.1. La síntesis de los copolímeros se realizó mediante el método de polimerización ATRP para la obtención de los clorhidratos, y posteriormente los cuaternizados se obtienen por reacción de los clorhidratos con el correspondiente yoduro de metilo.¹⁴

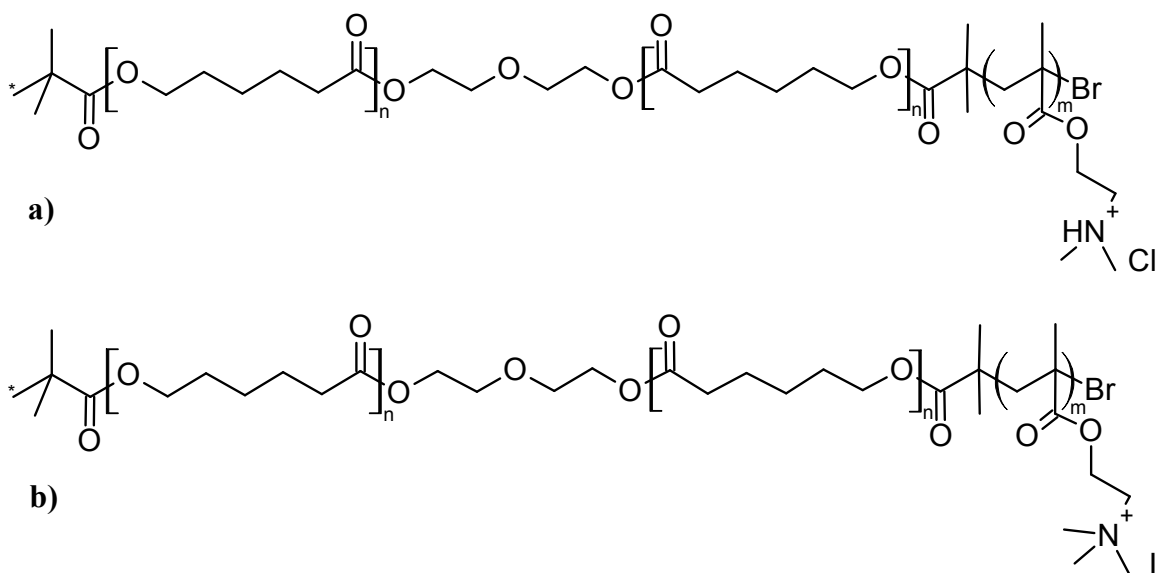


Figura 5.1. Esquema de los copolímeros de bloque del tipo PDMAEMA-PCL-PDMAEMA en sus dos formas: a) clorhidrato (PDMAEMA_{Cl}(x)) y b) cuaternizada (PDMAEMA_{Cu}(x)). La diferencia entre ambos radica en la cuaternización del grupo amino cargado (imagen inferior) y la sustitución del contraión cloruro (clorhidrato) por yoduro (cuaternizado).

Los copolímeros utilizados para el estudio de la fabricación de multicapas presentan una proporción en peso de monómeros cargados, en el caso de los clorhidratos, de 90, 80 y 70 % y para la forma cuaternizada de 80 y 70 %. Las especificaciones de los copolímeros se presentan en la Tabla V.1.¹⁴

[†] Los copolímeros utilizados en el presente estudio fueron cedidos por el grupo de la Dra. Carmen Peinado del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros del CSIC. Para detalles sobre la síntesis ver referencia 14.

[‡] Los bloques del copolímero son PDMAEMA que corresponde al poli(metacrilato de dimetilaminoetilo) que es el correspondiente bloque cargado y PCL que corresponde a la policaprolactona que es el bloque hidrófobo.

Tabla V.1 Peso molecular de los distintos copolímeros utilizados para la construcción de multicapas (es importante destacar que los valores son análogos para las formas clorhidratadas y cuaternizadas por el hecho de que la segunda es derivada de la primera).

Muestra	M _w /Da	M _n /M _w
90:10	12800	1.22
80:20	12600	1.27
70:30	10800	1.23

La construcción y el análisis de las multicapas se realizó utilizando un procedimiento análogo al discutido en los capítulos previos.

5.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.2.1 Efectos de la concentración de las disoluciones en multicapas de Homo-poliectrolitos

En esta sección se discutirán los resultados del efecto de la concentración de la disolución en el ensamblaje de homo-poliectrolitos, concretamente (PAH+PSS)_n y (PDADMAC+PSS)_n.

5.2.1.1 Multicapas (PAH+PSS)_n

5.2.1.1.1 Crecimiento

Los resultados aquí presentados son los obtenidos en el estudio del efecto de la variación de la concentración de PAH en el ensamblaje de las multicapas. Concretamente se utilizaron dos concentraciones distintas de polímero, 5 mM y 17.5 mM (1 mg·mL⁻¹) en contenido de monómeros en disolución; para estos estudios se mantuvo constante la concentración de NaCl (500 mM) y la de PSS en 1 mg·mL⁻¹ (5 mM en contenido de monómeros en disolución).

Con la técnica D-QCM se ha estudiado el crecimiento de las multicapas; los resultados tanto de variación de frecuencia normalizada, $-\Delta f/\nu$, como del factor de disipación, ΔD , se muestran en la Figura 5.2.

Los resultados mostrados en la Figura 5.2 ponen de manifiesto el efecto de la concentración de polímero en el proceso de adsorción. En la Figura 5.2.a se muestra la frecuencia normalizada, con el número de armónico, frente al número de capas, apareciendo, para las concentraciones estudiadas, una relación lineal típica de las multicapas (PAH+PSS)_n.^{15, 16} Sin embargo, el aumento de concentración provoca un incremento en la variación de frecuencia, como consecuencia de la mayor cantidad de masa adsorbida, tal y como se muestra en la Figura 5.3. La explicación a este aumento

radica en las distintas conformaciones de las cadenas en las capas adsorbidas.^{2, 17} Un aumento de la concentración de polímero supone una mayor competencia entre las cadenas por los puntos de anclaje de la superficie, lo que hace que la adsorción de las cadenas tenga lugar con un menor número de contactos con la superficie y por tanto un mayor número de colas hacia la disolución, lo que provoca un aumento del espesor acústico; en la Figura 5.4 se esquematiza este proceso.

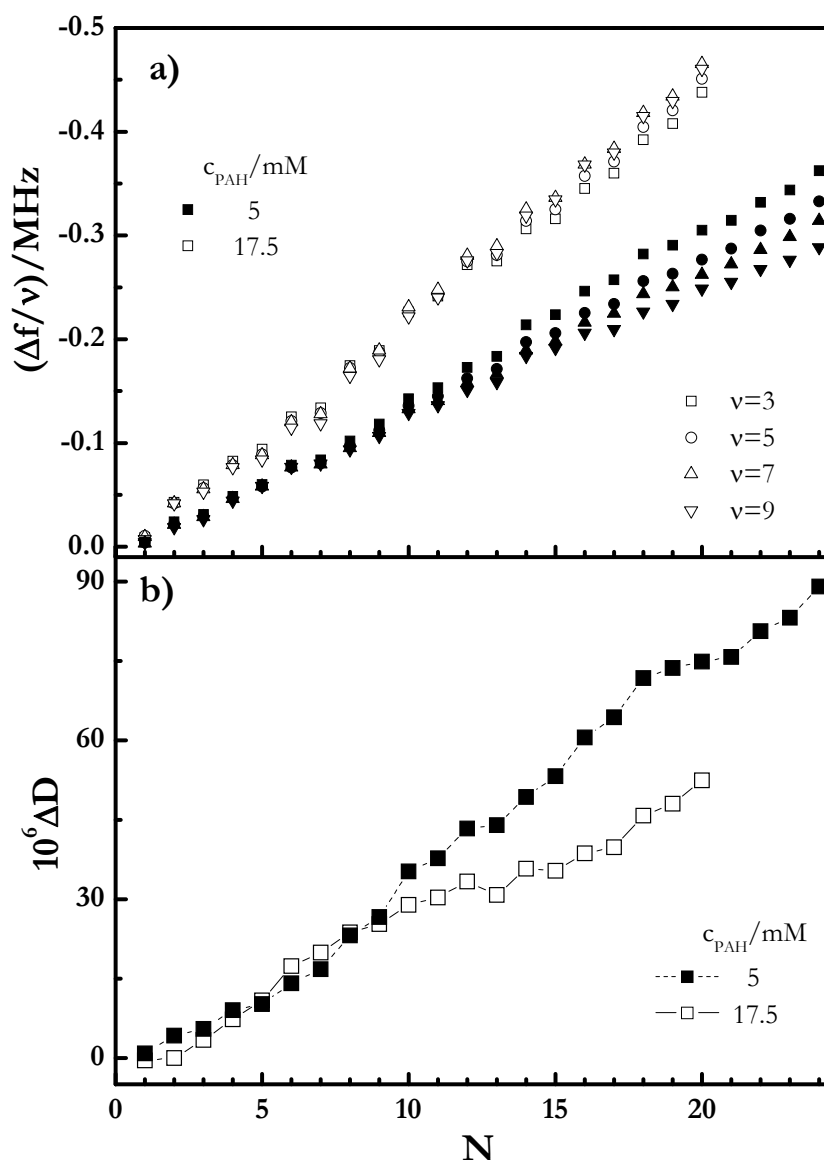


Figura 5.2 a) Dependencia de la frecuencia reducida del cristal de cuarzo para los distintos sobretonos para multicapas (PAH+PSS)_n construidas a distintas concentraciones de PAH (se muestran los sobretonos $v=3, 5, 7$ y 9 para las distintas concentraciones con distintos rellenos del símbolo). b) Dependencia del factor de disipación del tercer sobretono con el número de capas adsorbidas sobre el cristal de cuarzo a distintas fuerzas iónicas.

Los resultados experimentales indican que a baja concentración de polímero, cada cadena de polímero encuentra muchos sitios donde adsorberse, por lo que la adsorción se produce en una conformación altamente estirada (muchos puntos de

contacto) y por ello las películas formadas son muy planas. Al aumentar la concentración de polímero en disolución aparecen muchas cadenas de polielectrolito que pueden interaccionar con la interfase de manera simultánea, lo que conduce a que muchas cadenas de polielectrolito pueden interactuar con la superficie de manera simultánea y cada una se une a través de pocos puntos de contacto, esto conduce a que la conformación de las moléculas adsorbidas presenten un alto número de colas orientadas hacia la disolución.¹⁸

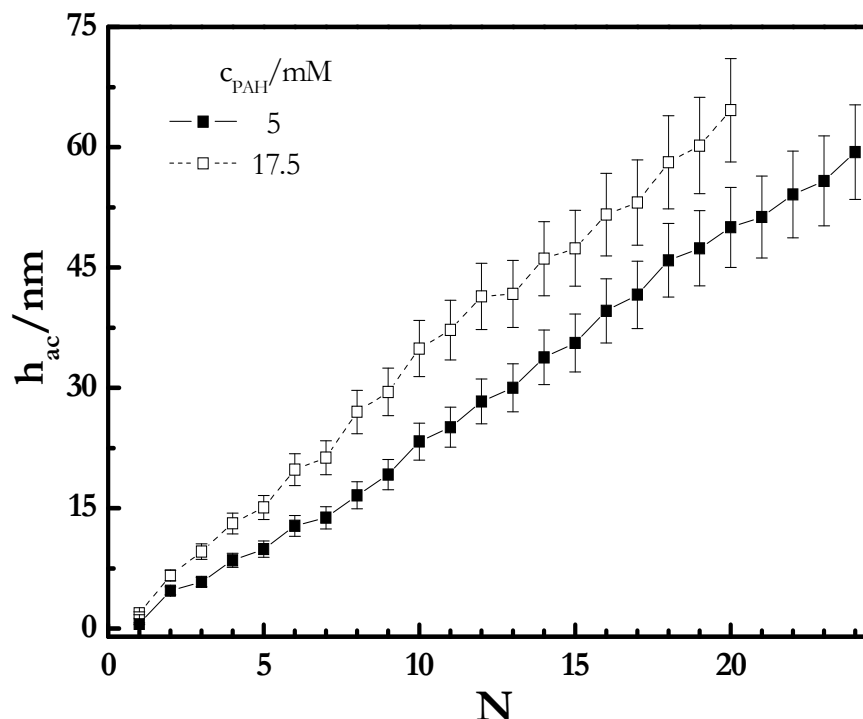


Figura 5.3 Dependencia del espesor con el número de capas para multicapas de (PAH+PSS)_n construidas empleando distintas concentraciones de PAH.

Se observa en las curvas de variación frecuencia normalizada una separación, entre los diferentes armónicos, al aumentar el número de capas. Esto indica una variación en la viscoelasticidad de la multicapa al modificarse la concentración de PAH; además esta separación es más acusada cuando la adsorción se realiza desde disoluciones de menor concentración. La pérdida de rigidez de las películas adsorbidas, es debida a que las películas depositadas tienen menor densidad e incluyen en su interior más agua. El análisis de los resultados del factor de disipación, (Figura 5.2.b), conduce a la mismas conclusiones.

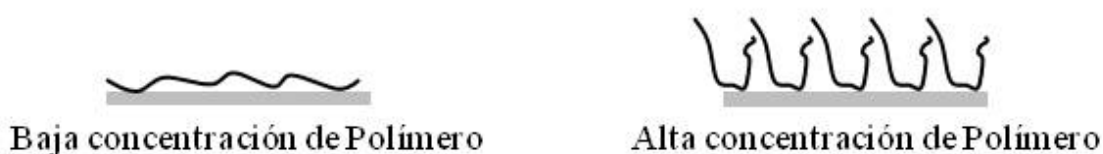


Figura 5.4 Esquema de conformaciones de las cadenas poliméricas adsorbidas desde disoluciones de baja concentración y de alta concentración de polímero.²

5.2.1.1.2 Propiedades Mecánicas

El comportamiento mecánico ya ha sido anticipado durante la discusión precedente (Figura 5.2). Cuando se emplea una concentración más baja de polímero, en las disoluciones de ensamble, se puede observar una disminución de G' y un aumento en G'' . Las multicapas construidas con una concentración 5 mM de PAH (menor densidad monomérica) son de tipo gel: $G' \sim G''$,¹⁹ (Figura 5.5), debido a la plastificación que produce el agua existente en el interior de la película. Sin embargo, al aumentar la concentración de polímero se produce un fenómeno de densificación de las películas que provoca un incremento en la rigidez de las multicapas.

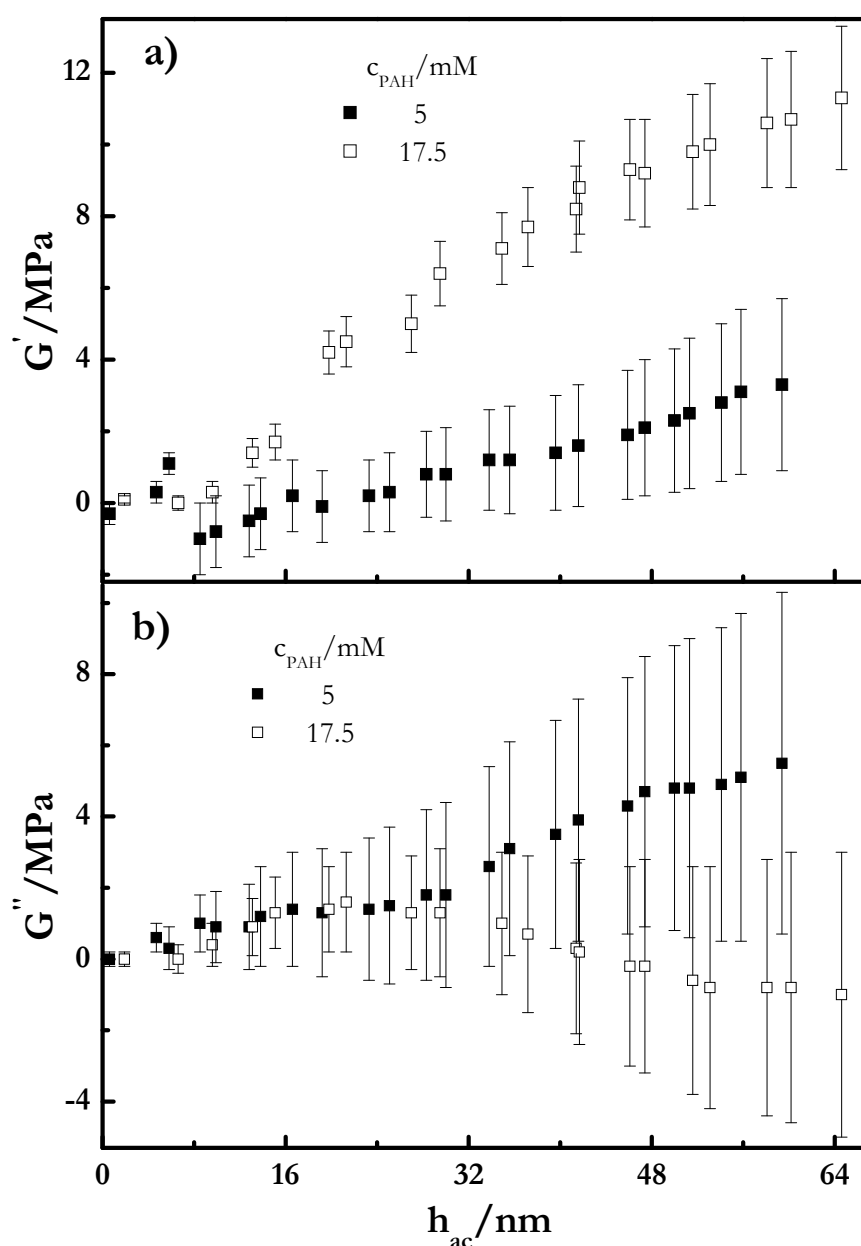


Figura 5.5 Propiedades mecánicas de multicapas de $(PAH+PSS)_n$ construidas a diferentes concentraciones de PAH. a) G' frente a h_{ac} . b) G'' frente a h_{ac} .

Los valores de las dos componentes del módulo de cizalla presentan valores en la zona tipo caucho (*rubbery*) de los polímeros, con valores de G' y G'' en el rango de los MPa, lo que se debe al efecto plastificante del agua.

5.2.1.1.3 Cinética de adsorción

Las cinéticas de adsorción pueden ser interpretadas en términos del modelo biexponencial, tipo Avrami, ya descrito en el Capítulo 4 (ver ec.(4.17)). Un ejemplo de la cinética de adsorción de una capa de PSS en una multicapa $(PAH+PSS)_n$ se muestra en la Figura 5.6.²⁰⁻²²

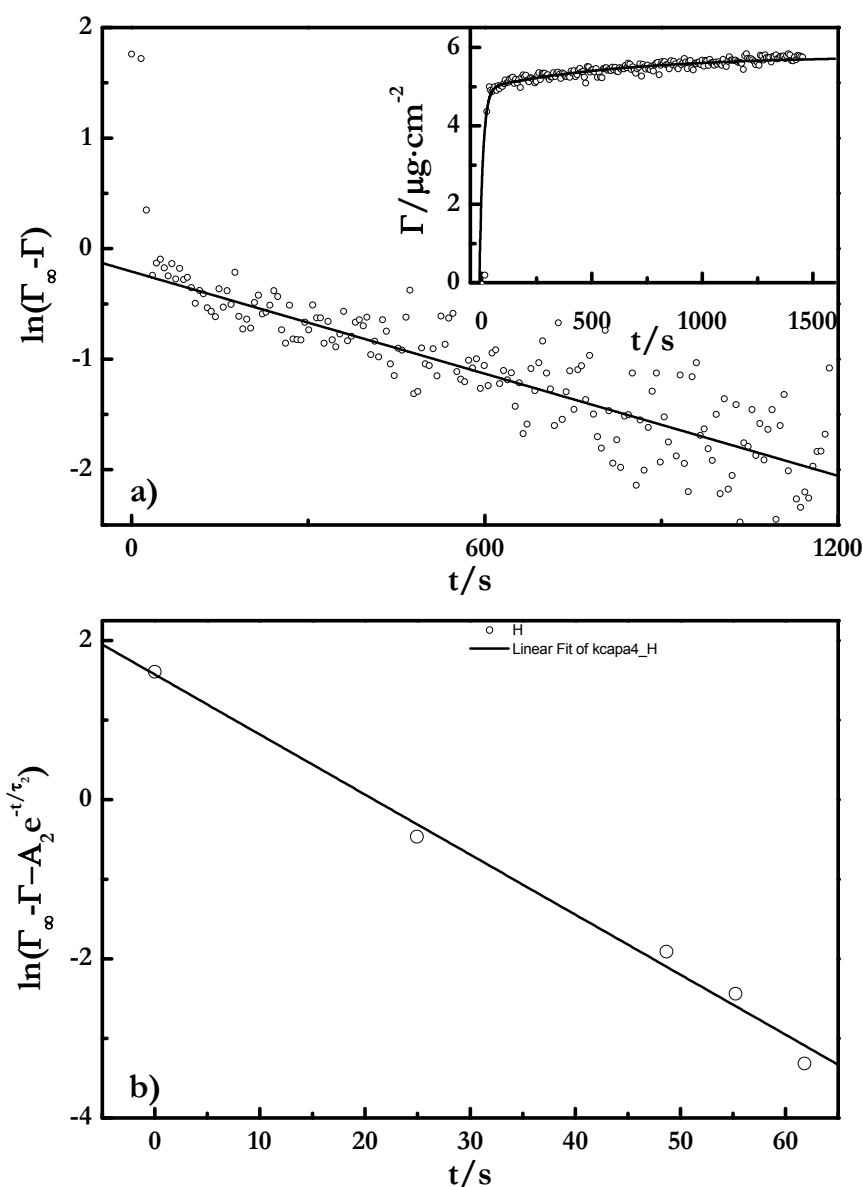


Figura 5.6 Ajuste a dos exponenciales según el modelo descrito en el Capítulo 4 para una capa de PSS en una multicapa $(PAH+PSS)_n$ (ver figura insertada en figura a). a) Gráfica del logaritmo $(\Gamma_{\infty} - \Gamma)$ frente al tiempo. b) Comportamiento a tiempos cortos del proceso de adsorción, donde la representación de la gráfica $\ln(\Gamma_{\infty} - \Gamma - A_2 e^{-t/\tau_2})$ frente al tiempo. La líneas representan los ajustes y los puntos son los correspondientes datos experimentales.

Los resultados obtenidos presentan un comportamiento similar al expuesto en el Capítulo 4, para estas multicapas, en las que para el PAH los tiempos de adsorción no dependen del número de capas. En el presente capítulo se ha estudiado la variación que provoca la concentración de PAH en los tiempos de adsorción, mostrándose los resultados en la Tabla V.3.

Tabla V.2 Tiempos característicos de los procesos adsorción correspondientes a PAH y PSS para los experimentos realizados con diferentes concentraciones de PAH, c_{PAH} .

c_{PAH}/mM	PAH		PSS	
	τ_1/s	$10^{-1} \cdot \tau_2/\text{s}$	τ_1/s	$10^{-2} \cdot \tau_2/\text{s}$
5	12±3	67±20	19±4	4±1
17.5	40±8	25±6	16±4	5±1

Como se puede ver en la Tabla V.3 los tiempos del PSS no muestran variación, lo que parece razonable ya que su adsorción se realizó en todos los casos en similares condiciones. Sin embargo, para el caso de la adsorción de las capas de PAH se observa una ralentización del tiempo de adsorción del proceso lento, τ_2 , al disminuir la concentración. Este proceso está relacionado con la reorganización de la capa preadsorbida, por tanto este resultado indica que dicha reorganización está ralentizada a concentraciones bajas de PAH.

5.2.1.2 Multicapas (PDADMAC+PSS)_n

5.2.1.2.1 Crecimiento

A continuación analizaremos el efecto de la concentración de PDADMAC en el ensamblaje de las multicapas (PDADMAC+PSS)_n. Se han empleado tres concentraciones, 0.5, 1 y 7 mg·mL⁻¹ de polímero en la disolución, manteniendo fijas las concentraciones de NaCl (500 mM) y PSS (1 mg·mL⁻¹) en la disolución.

El mecanismo de crecimiento de las multicapas de (PDADMAC+PSS)_n es no lineal (exponencial), independientemente de la concentración de polímero empleada,²³ los resultados obtenidos mediante el empleo de la D-QCM se muestran en la Figura 5.7.

Un efecto evidente de la concentración es el cambio en la cantidad de material depositado en la multicapa, de tal forma que al aumentar la concentración de polímero se depositan películas con más material (ver Figura 5.4). Por otro lado, las curvas de frecuencia obtenidas para los distintos armónicos muestran diferente comportamiento, aumentando el carácter viscoelástico cuanto mayor es la concentración de polímero. Esto es lo contrario a lo que se observaba para las multicapas de (PAH+PSS)_n, lo que se debe a que las cadenas de PDADMAC depositadas desde disoluciones de alta fuerza

iónica, como es el caso aquí analizado, están altamente hidratadas (ver Capítulo 4). Esto implica que aunque exista mayor cantidad de polímero adsorbido, como muestra la Figura 5.8, también se adsorbe una mayor cantidad de agua, aumentando el carácter de gel de las películas, lo que conduce a la separación de las curvas de los diferentes armónicos, Figura 5.7.a, y al aumento del factor de disipación mostrado en la Figura 5.7.b.

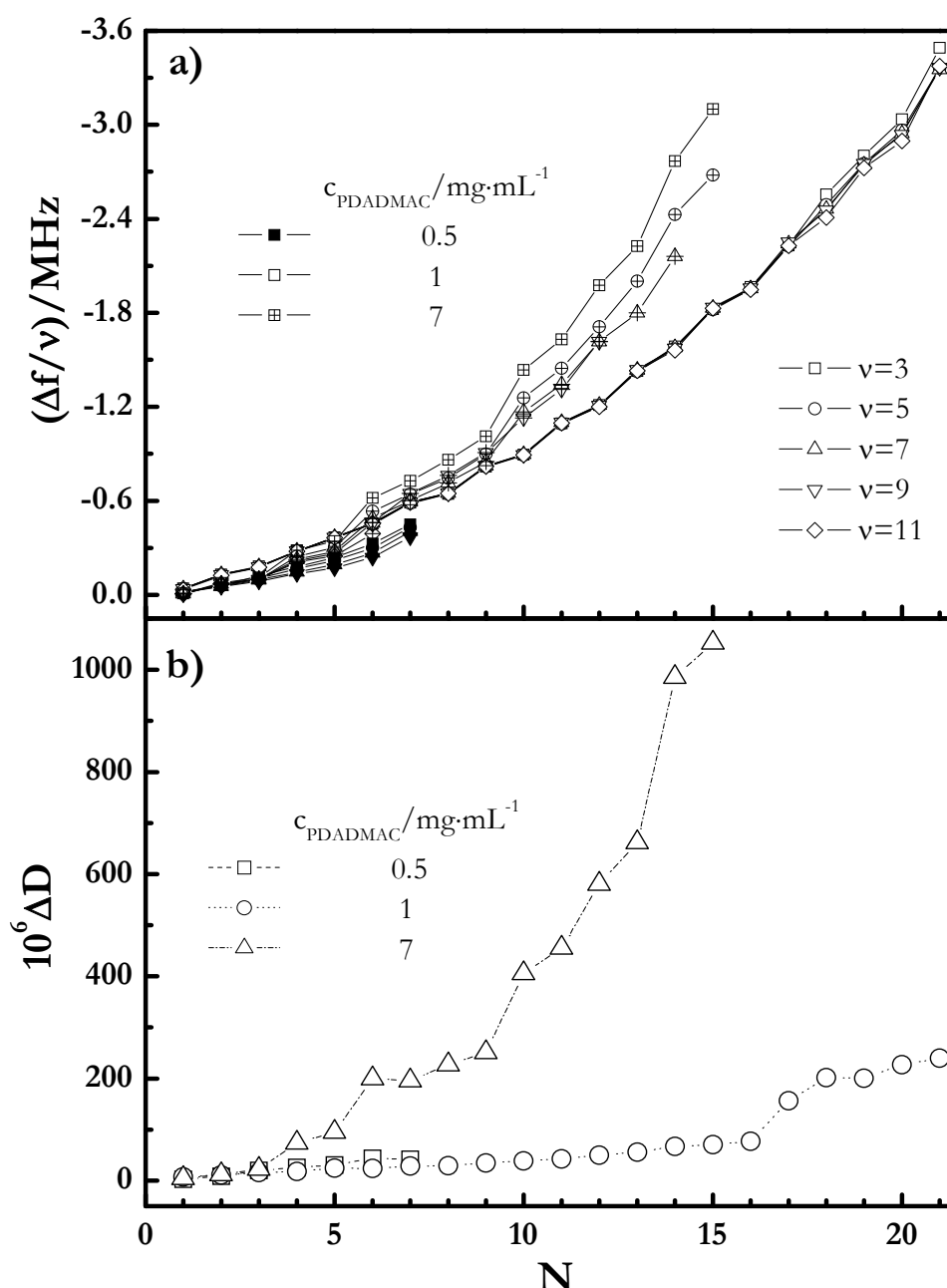


Figura 5.7 a) Dependencia de la frecuencia reducida del cristal de cuarzo para los distintos sobretonos para multicapas $(\text{PDAMAC}+\text{PSS})_n$ construidas a distintas concentraciones de PDADMAC (se muestran los sobretonos $\nu=3, 5, 7, 9$ y 11 para las distintas concentraciones con distintos símbolos). b) Dependencia del factor de disipación del tercer sobretono con el número de capas adsorbidas sobre el cristal de cuarzo a distintas fuerzas iónicas.

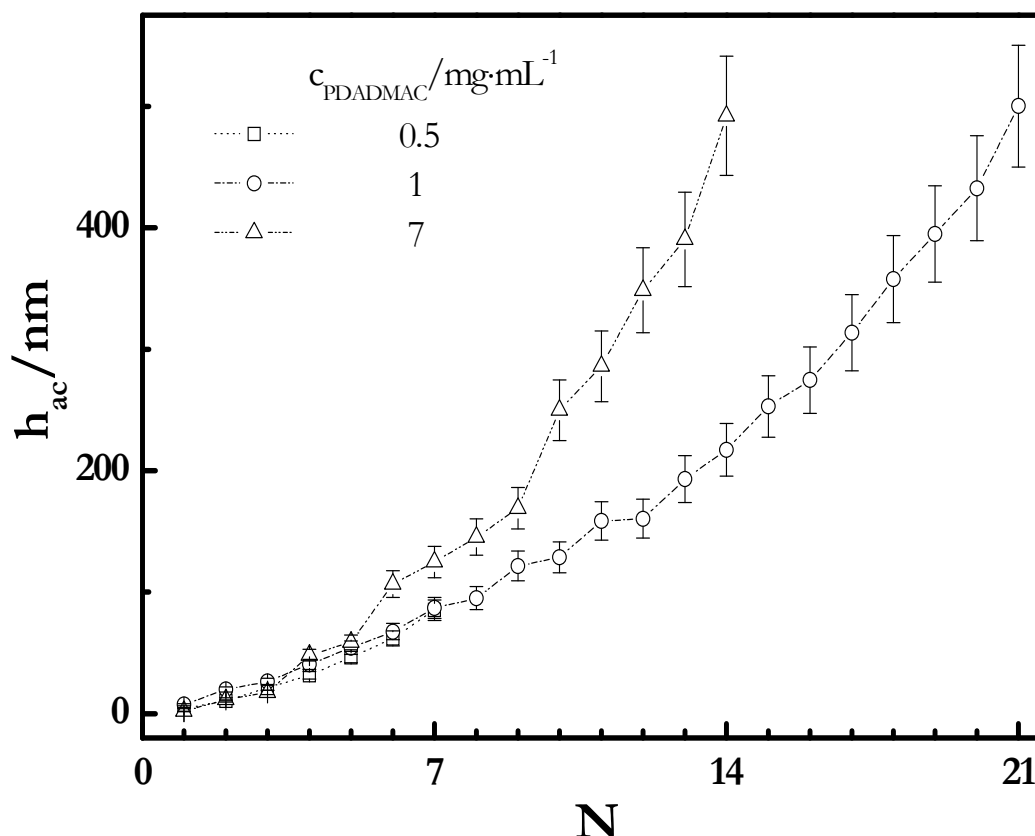


Figura 5.8 Dependencia de los espesores, h_{ac} , con el número de capas para multicapas $(PDAMAC+PSS)_n$ construidas a distintas concentraciones de PDADMAC.

5.2.1.2.2 Propiedades Mecánicas

Los resultados correspondientes a las propiedades mecánicas de multicapas de $(PDADMAC+PSS)_n$ obtenidos del análisis de los resultados proporcionado por la D-QCM se muestran en la Figura 5.9.

Los resultados muestran una clara dependencia de G'' con el espesor, teniendo poca influencia la concentración de polímero utilizada para el ensamblaje. Sin embargo para G' , esta dependencia con el espesor sólo se observa a espesores bajos, independientemente de la concentración de polímero, presentándose una reducción de la contribución elástica al aumentar la concentración de polímero, es decir, se pierde rigidez en la multicapa. Esto es consecuencia directa de la gelificación que se produce en la estructura de la multicapa, con el consiguiente incremento de la componente viscosa sobre la elástica.

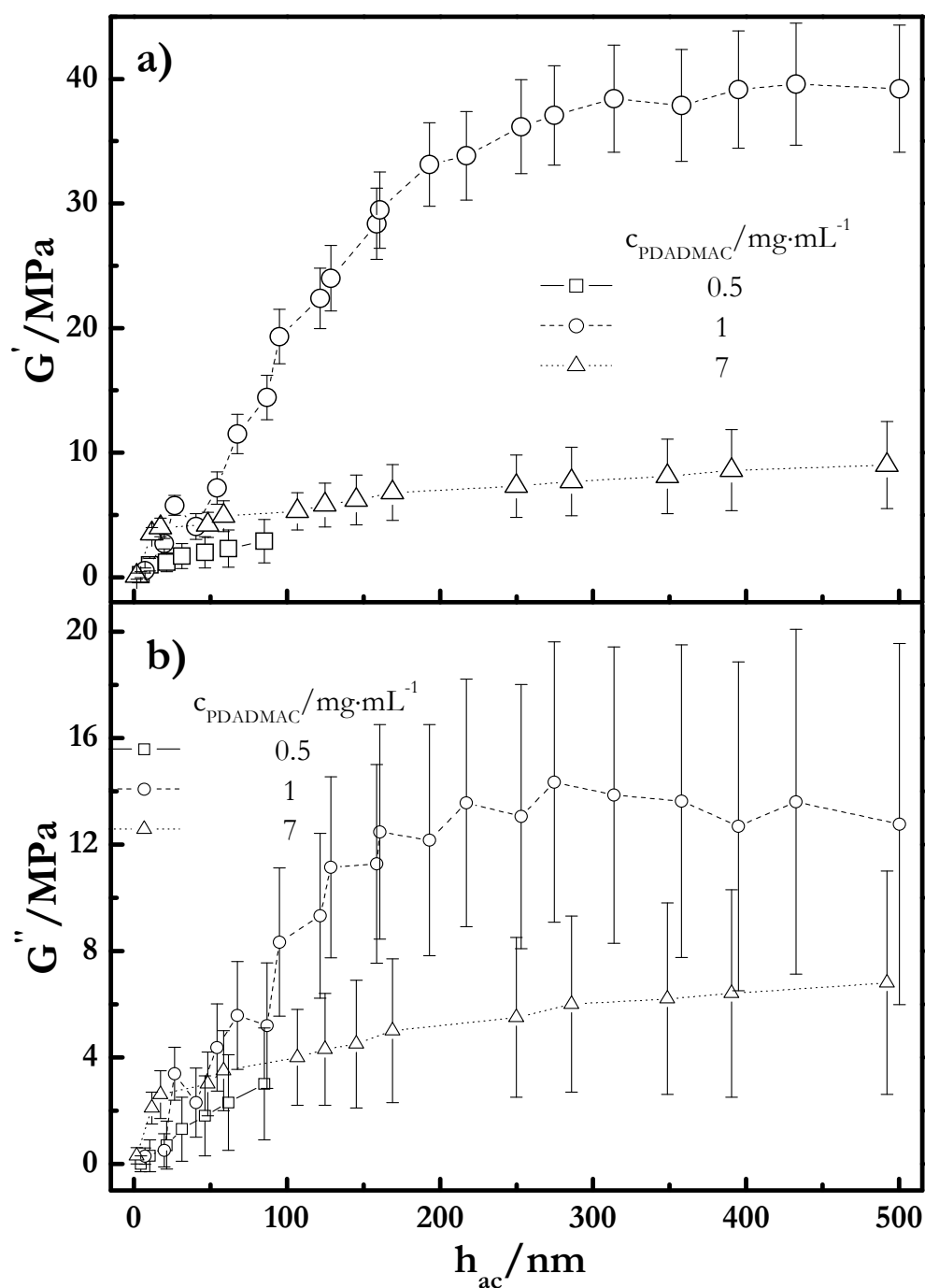


Figura 5.9 Propiedades mecánicas de multicapas de (PDADMAC+PSS)_n construidas a diferentes concentraciones de PDADMAC. a) G' frente a h_{ac} . b) G'' frente a h_{ac} .

5.2.1.2.3 Cinética de adsorción

El proceso de adsorción de las multicapas de (PDADMAC+PSS)_n también se puede describir siguiendo el modelo descrito en el Capítulo 4.²⁰⁻²² El efecto de la variación de la concentración de PDADMAC sobre los tiempos de las cinéticas de adsorción se muestra en la Figura 5.10.

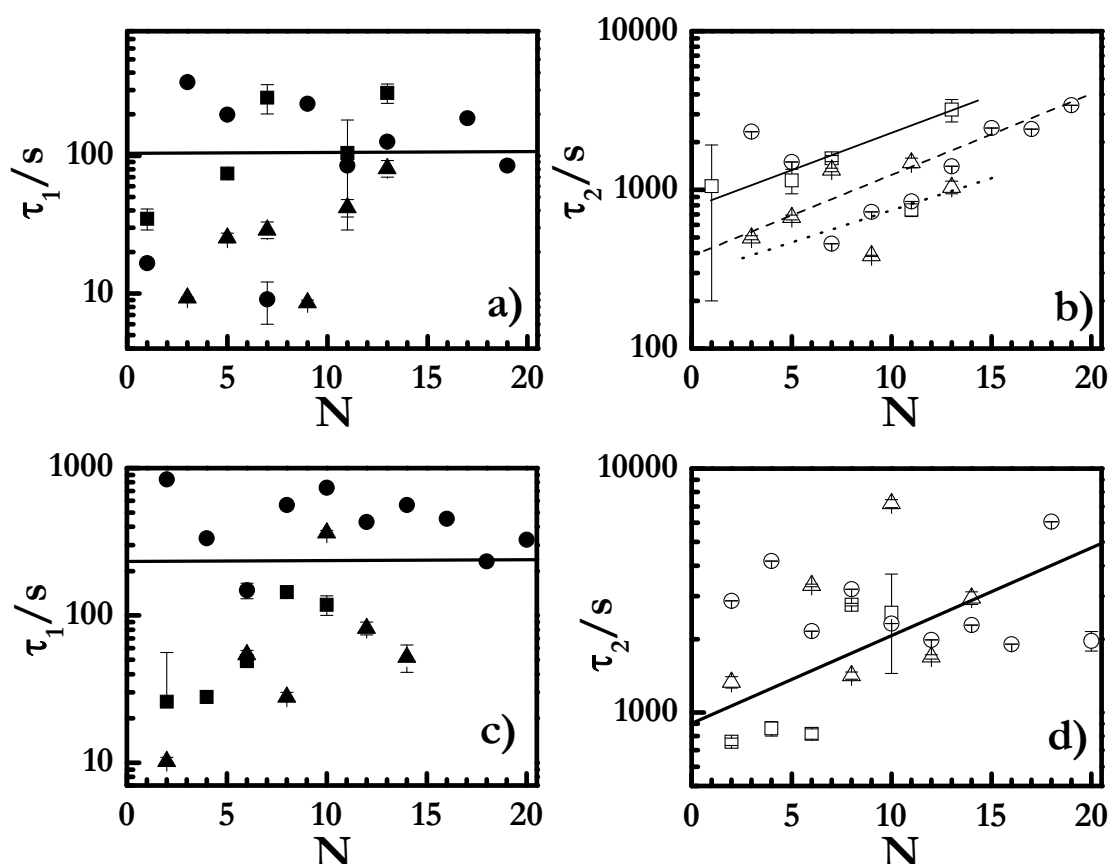


Figura 5.10 Resultados de dependencia de los tiempos de adsorción de las sucesivas capas con la concentración en función de la concentración de PDADMAC utilizada en el ensamblaje. Capas de PDADMAC: a) τ_1 (la línea es una guía que muestra la tendencia de los datos). b) τ_2 (las líneas son guías para los ojos de las diferentes tendencias, — $c_{\text{PDADMAC}}=0.5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, --- $c_{\text{PDADMAC}}=1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ y $c_{\text{PDADMAC}}=7 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$). Capas de PSS: c) τ_1 (la línea es una guía que muestra la tendencia de los datos). d) τ_2 (la línea es una guía que muestra la tendencia de los datos). Para todas las Figura: ■ o □ $c_{\text{PDADMAC}}=0.5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, ● o ○ $c_{\text{PDADMAC}}=1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ y ▲ o △ $c_{\text{PDADMAC}}=7 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$. Los símbolos rellenos corresponden a τ_1 y los símbolos huecos a τ_2 .

Los resultados obtenidos para las capas tanto de PDADMAC como de PSS muestran una dependencia del tiempo característico del proceso lento, τ_2 , con el número de capas adsorbidas, como consecuencia de la existencia de un crecimiento exponencial donde existen reorganizaciones internas importantes de las cadenas adsorbidas durante los sucesivos ciclos de deposición. Sin embargo, el tiempo característico del proceso rápido, τ_1 , no parece mostrar dependencia con el número de capas. En la dependencia con la concentración de los tiempos de adsorción, las capas de PSS no muestran dependencia con la concentración de PDADMAC, análogamente al comportamiento previamente observado en el caso de las multicapas de PAH. Por el contrario, las capas de PDADMAC si muestran una dependencia con la concentración de PDADMAC, ralentizándose el proceso al disminuir la concentración de polímero en disolución. Esto es análogo a lo ya visto en la sección 5.2.1.1.3 para el PAH.

5.2.2 Efecto de la concentración de las disoluciones y de la densidad de carga de las cadenas en multicapas de Copolímeros

La discusión de esta parte del Capítulo se dividirá en tres partes, en la primera se analizará la formación de multicapas con los copolímeros en la forma de clorhidrato (ver Figura 5.1), para posteriormente pasar al análisis de las multicapas de la forma cuaternizada. Para finalizar la presentación de los resultados obtenidos se realizará una discusión integradora de la información obtenida con las multicapas construidas con ambos tipos de copolímeros.

5.2.2.1 Estudio de las multicapas construidas mediante el empleo de copolímeros clorhidratados

Se han estudiado las multicapas formadas por (PDMAEMA_{Cl}(x)) y PSS, la densidad de carga de los copolímeros viene dada por la cantidad de bloques cargados presentes en la cadena, los casos estudiados han sido los que presentan un contenido en peso de bloques cargados del 90, 80 y 70 %. En todos los experimentos realizados se mantuvo constante la concentración de PSS en 0.5 mg·mL⁻¹, variando la concentración de las disoluciones de los copolímero. En todos los casos la fuerza iónica se mantuvo constante, empleando disoluciones con una concentración de NaCl de 50 mM.

5.2.2.1.1 Crecimiento y contenido en agua de las multicapas

En la Figura 5.11 se muestran los cambios de frecuencia reducida para los diversos armónicos, así como la disipación del tercer armónico, durante la secuencia del crecimiento de las diez primeras capas de una multicapa de (PDMAEMA_{Cl}(70)+PSS)_n.

El comportamiento de los distintos armónicos, aunque es similar en lo referente a la tendencia, tiene distintos valores de caída. Este comportamiento es una consecuencia del carácter viscoelástico de las películas adsorbidas, lo que se confirma por el comportamiento del factor de disipación mostrado en la Figura 5.11.b, donde se observa un claro incremento de este parámetro con la adsorción de las capas poliméricas. Estos resultados confirman la posibilidad de construir multicapas con copolímeros anfífilicos, que presentan un bloque cargado y otro neutro. La Figura 5.12 muestra las variaciones de frecuencia y disipación para multicapas construidas con los copolímeros PDMAEMA_{Cl}(90). Los resultados presentan una clara dependencia del crecimiento de las multicapas tipo (PDMAEMA_{Cl}(90)+PSS)_n con la concentración de polímero, Figura 5.12.a. El incremento observado en el decaimiento de la frecuencia al aumentar la concentración de copolímero indica una mayor cantidad de material depositado en la multicapa. Esto es habitual en la adsorción de polímeros, y se debe a la existencia de mayor número de cadenas compitiendo por los puntos de adsorción de la superficie (ver Figura 5.4).

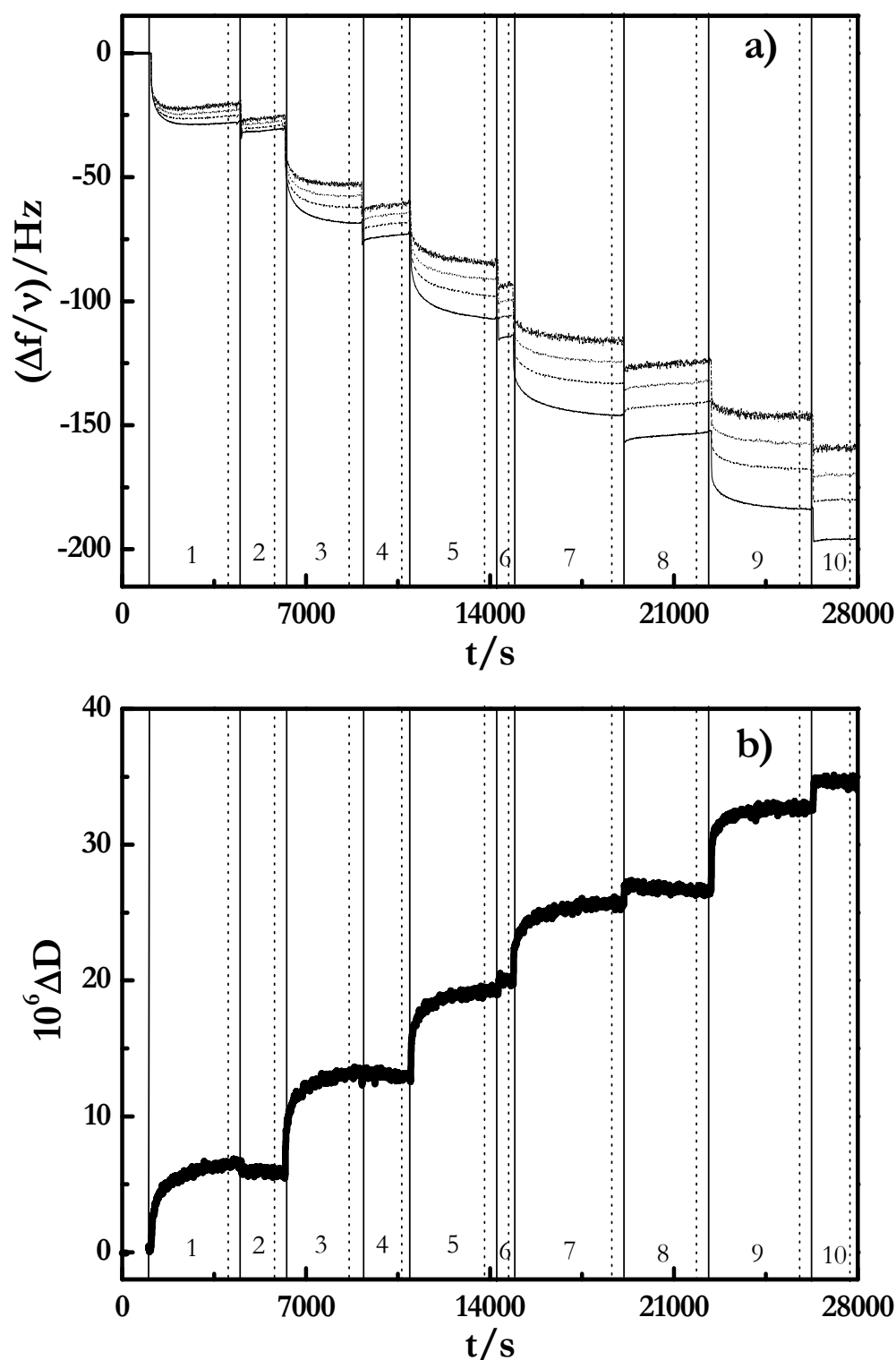


Figura 5.11 Secuencia típica seguida para los experimentos de adsorción, en ambas figuras se muestra el ejemplo de una multicapa $(\text{PDMAEMA}+\text{PSS})_n$ construida a una concentración de PDMAEMA de $0.25 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$. a) Muestra la variación temporal de la variación de frecuencia normalizada por el número de armónico, $\Delta f/\nu$, para los armónicos $\nu=3$ (—), 5 (---), 7 (···) y 9 (—·—). b) Variación del factor de disipación, ΔD , con el tiempo para el tercer armónico. En ambas gráficas: — inyección de polímero y ---proceso de lavado. Los números en la inferior de la gráfica indican el numero de proceso de adsorción que se está estudiando.

La variación de frecuencia para todos los armónicos, que se observa a bajas concentraciones, describe lo que se podría considerar como una curva maestra, comportamiento asociado a la rigidez de las películas depositadas. Sin embargo, al aumentar la concentración de polímero en la disolución se empiezan a observar efectos viscoelásticos donde el comportamiento de las frecuencias normalizadas es diferente en función del número de armónico considerados. Este comportamiento se observa con mayor claridad en la variación del factor de disipación (ver Figura 5.12.b), que muestra un incremento con la concentración, debido a la mayor cantidad de segmentos poliméricos que se dirigen hacia la disolución en las películas depositadas.

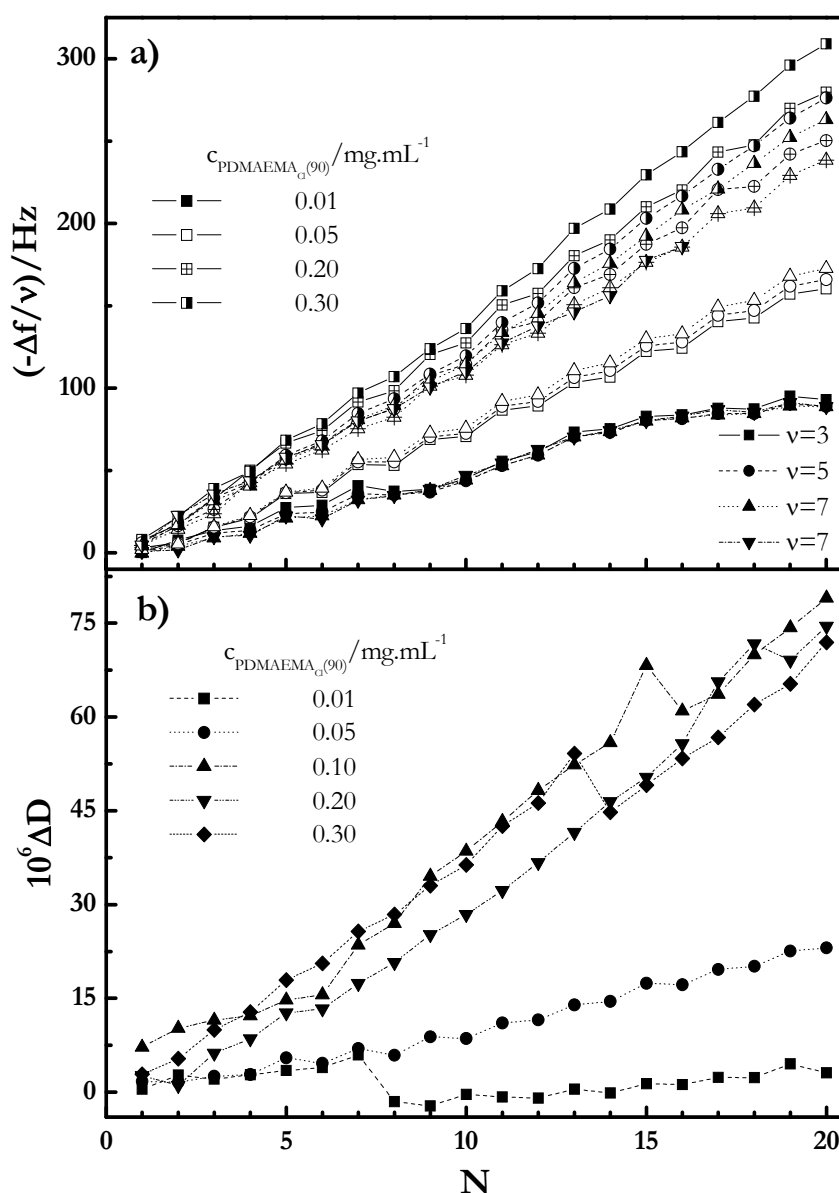


Figura 5.12 Crecimiento de multicapas tipo (PDMAEMA_{Cl(90)}+PSS)_n construidas desde disoluciones con diferente concentración de copolímero. a) Dependencia de la variación de frecuencia normalizada con el número de armónico (se muestran datos de $\nu=3, 5, 7$ y 9), $-\Delta f/\nu$, frente al número de capas, N , para distintos experimentos de adsorción a diferentes concentraciones. b) Dependencia del factor de disipación, ΔD , frente al número de capas para el tercer armónico.

Un análisis detallado de las variaciones de frecuencia normalizadas (Figura 5.12.a) muestra la existencia de un efecto impar-par, es decir la influencia de la última capa depositada en la construcción de las multicapas. El comportamiento observado en los experimentos de D-QCM para las multicapas de los otros dos copolímeros clorhidratados con menor densidad de carga PDMAEMA_{Cl}(80) (Figura 5.13) y PDMAEMA_{Cl}(70) (Figura 5.14), es análogo al mostrado para las multicapas tipo (PDMAEMA_{Cl}(90)+PSS)_n.

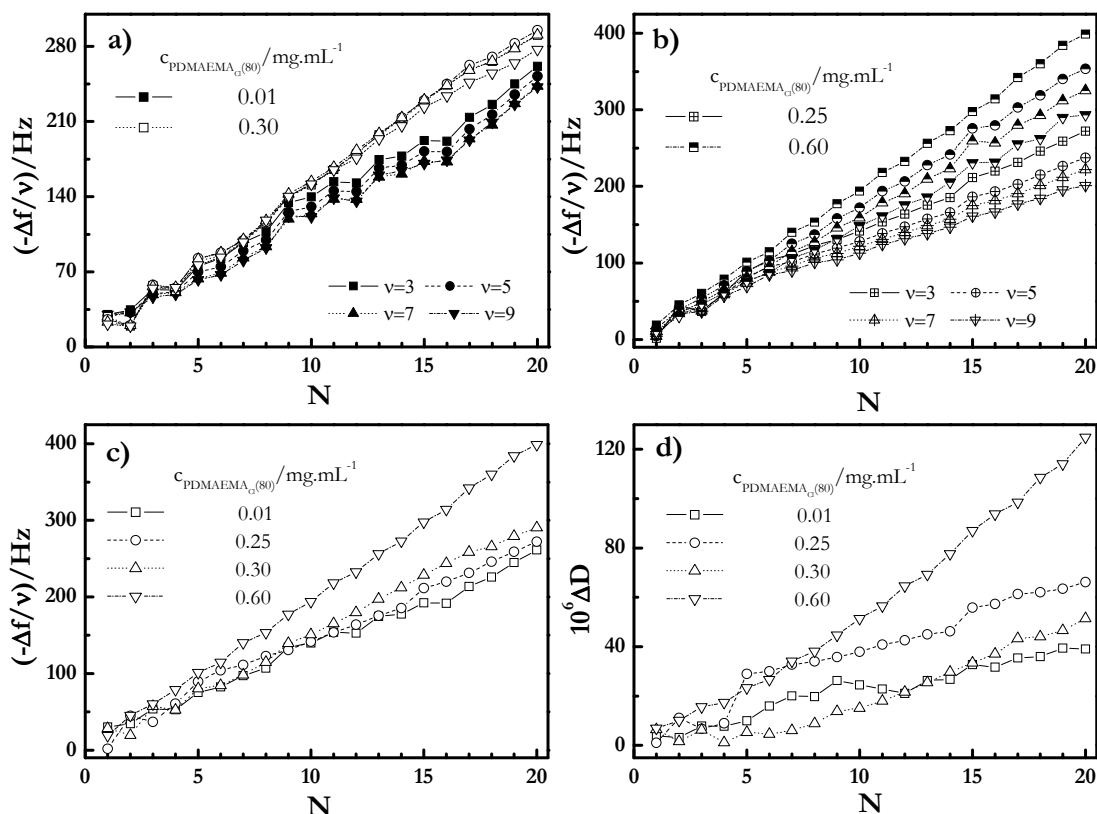


Figura 5.13 Crecimiento de multicapas tipo (PDMAEMA_{Cl}(80)+PSS)_n construidas desde disoluciones con diferente concentración de copolímero. a) y b) Dependencia de la variación de frecuencias normalizadas, $-\Delta f/\nu$, frente al número de capas, N, para distintos experimentos de adsorción a diferentes concentraciones. c) Dependencia de la variación de frecuencias normalizada para el tercer armónico, $-\Delta f/\nu$, frente al número de capas, N, para distintos experimentos de adsorción a diferentes concentraciones (se muestra en esta gráfica solo el tercer armónico por claridad a la hora de hacer comparaciones). d) Dependencia del factor de disipación, ΔD , frente al número de capas para el tercer armónico.

En resumen, el comportamiento global observado en los experimentos realizados mediante el empleo de la D-QCM es idéntico para todas las multicapas tipo (PDMAEMA_{Cl}(x)+PSS)_n, independientemente de la densidad de carga estudiada, observándose un incremento en la cantidad de material adsorbido (reflejado en el mayor decaimiento en la frecuencia de resonancia del cristal de cuarzo) al aumentar la concentración de las disoluciones de partida. Por otro lado, aumentan los efectos viscoelásticos en el comportamiento de las multicapas tal y como se refleja en el hecho de que el aumento de concentración de polímero conduzca a que los valores de las variaciones

de las frecuencias de resonancia dependan del armónico (películas viscoelásticas).²⁴ Esto está en concordancia con los efectos observados en el factor de disipación donde se produce un incremento al aumentar la concentración de polímero en las disoluciones de adsorción, estos incrementos de cantidad adsorbida y de pérdida de rigidez pueden explicarse en base a la mayor cantidad de lazos y colas de las cadenas poliméricas hacia la disolución al aumentar la concentración de polímero.² Por otro lado, el modelo de crecimiento no se ve afectado por la concentración de polímero en las disoluciones apareciendo en todos los casos como un crecimiento lineal.

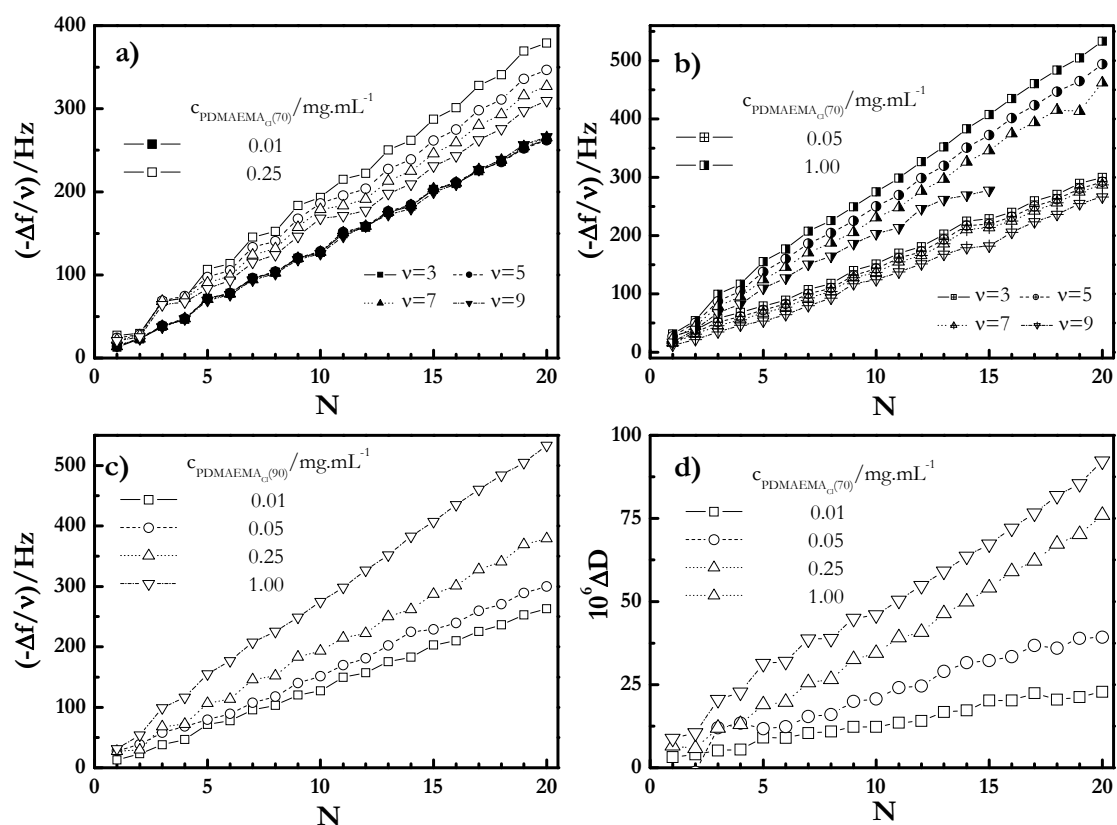


Figura 5.14 Crecimiento de multicapas tipo $(\text{PDMAEMA}_{\text{Cl}(70)}+\text{PSS})_n$ construidas desde disoluciones con diferente concentración de copolímero. a) y b) Dependencia de la variación de frecuencias normalizadas, $-\Delta f/\nu$, frente al número de capas, N , para distintos experimentos de adsorción a diferentes concentraciones. c) Dependencia de la variación de frecuencias normalizada para el tercer armónico, $-\Delta f/\nu$, frente al número de capas, N , para distintos experimentos de adsorción a diferentes concentraciones (se muestra en esta gráfica solo el tercer armónico por claridad a la hora de hacer comparaciones). d) Dependencia del factor de disipación, ΔD , frente al número de capas para el tercer armónico.

De manera análoga a lo mostrado en el caso de las multicapas de $(\text{PDADMAC}+\text{PSS})_n$ en el Capítulo 4, la elipsometría también permite arrojar luz sobre el proceso de crecimiento de las películas. En la Figura 5.15 se muestran las trayectorias elipsométricas de las distintas multicapas construidas.

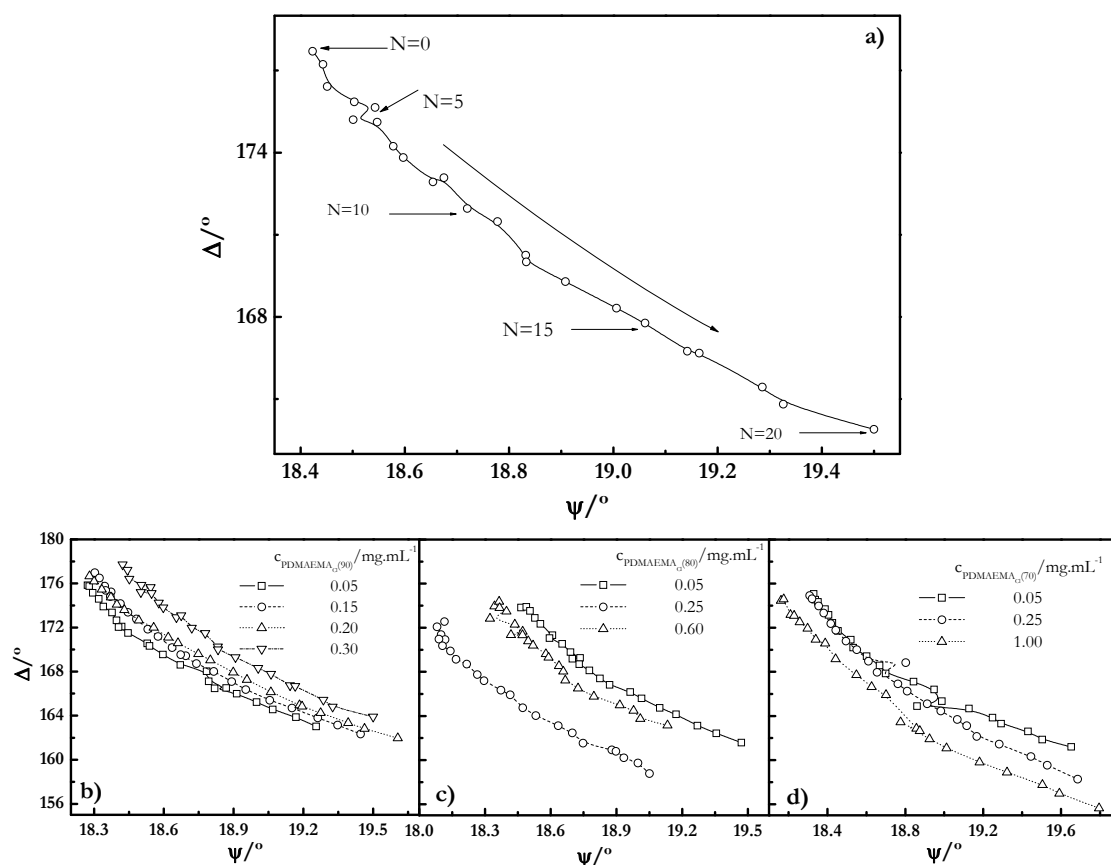


Figura 5.15 Trayectorias elipsométricas para multicapas tipo $(PDMAEMA_{Cl}(x)+PSS)_n$: a) Multicapa $(PDMAEMA_{Cl}(90)+PSS)_n$ a una concentración de copolímero de $0.3 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, los números mostrados indican la capa a la que corresponden los puntos y la flecha la dirección de crecimiento de la multicapa. b) Multicapas tipo $(PDMAEMA_{Cl}(90)+PSS)_n$ construidas a diferentes concentraciones iniciales de polímero; la figura insertada corresponde ¹. b) Multicapas $(PDMAEMA_{Cl}(80)+PSS)_n$ construidas a diferentes concentraciones iniciales de polímero. c) Multicapas $(PDMAEMA_{Cl}(70)+PSS)_n$ construidas a diferentes concentraciones iniciales de polímero. Las trayectorias mostradas no son completamente cerradas como consecuencia de que el espesor no es suficiente para describir la trayectoria completa.

La variación monótona observada en las trayectorias elipsométricas de las multicapas construidas con los copolímeros, de todas las densidades de carga, es la típica de un material que muestra un crecimiento de la película sin apenas variación del índice de refracción entre capas sucesivas,^{25, 26} no distinguiéndose dependencia de la trayectoria seguida en el crecimiento con el polímero que se adsorbe, al contrario de lo observado en multicapas de $(PDADMAC+PSS)_n$. Las variaciones que se observan en los valores iniciales, y como consecuencia en la posición de las trayectorias, están relacionadas con pequeñas diferencias en la capa de óxido de silicio nativa de las obleas de Silicio. El cambio que experimentan los índices de refracción de las multicapas se muestra en la Figura 5.16. Se observa un decaimiento de su valor para todos los copolímeros estudiados a medida que aumenta la concentración en disolución, lo que está en concordancia con un aumento de contenido de la cantidad de agua presente en la multicapa, que será discutido más adelante.

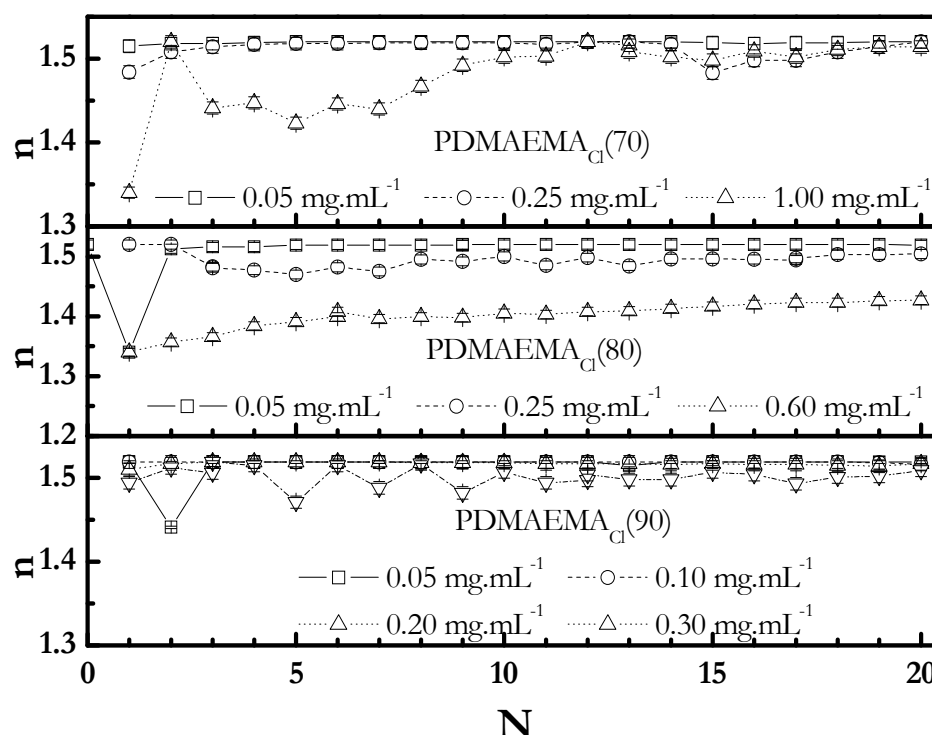


Figura 5.16 Dependencia del índice de refracción para multicapas tipo $(\text{PDMAEMA}_{\text{Cl}}(x)+\text{PSS})_n$ construidas con copolímeros de diferente densidad de carga.

El comportamiento de los datos obtenidos tanto por D-QCM como por elipsometría conduce a la misma conclusión cualitativa, el crecimiento de las multicapas es mayor, al aumentar la concentración de polímero en disolución. De cara a obtener un análisis más riguroso del crecimiento de las multicapas es necesario representar los datos en forma de espesor acústico, h_{ac} , para el caso de los experimentos de D-QCM u óptico, h_{op} , para la elipsometría. La Figura 5.14 muestra el espesor de las diferentes multicapas construidas con copolímeros, de diferente densidad de carga, y como se puede observar ambos espesores muestran un comportamiento similar.

De la dependencia del espesor con el número de capas se concluye que estos sistemas crecen de manera lineal, independientemente de la concentración de polímero y de la densidad de carga de las cadenas. Dado la invariabilidad que presentan los copolímeros de distinta densidad de carga tanto en el modo de crecimiento como en la dependencia de este crecimiento con respecto a la concentración de polímero en disolución, resulta de interés comparar directamente el comportamiento de los distintos copolímeros, para ello en la Figura 5.18 se incluye la representación del espesor de las bicapas (debido al crecimiento lineal presente en estos sistemas la repetición del espesor de las bicapas generaría el espesor global de las multicapas) frente a la concentración de polímero, para las distintas densidades de carga.

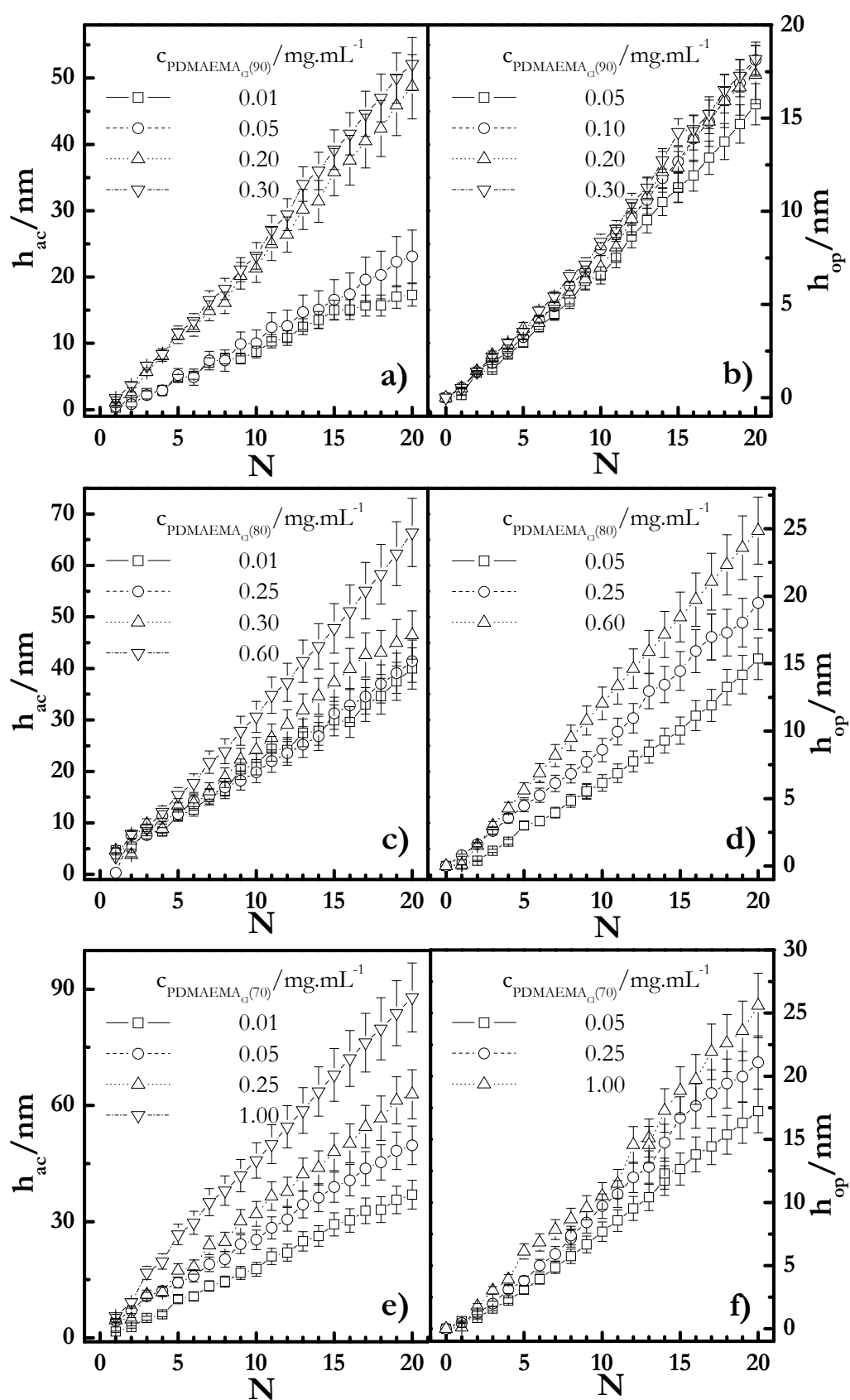


Figura 5.17 Gráficas comparativas de h_{ac} y h_{op} con respecto al número de capas para multicapas tipo $(PDMAEMA_{Ci(x)}+PSS)_n$ construidas con copolímeros de diferente densidad de carga. a) y b) $x=90$. c) y d) $x=80$. e) y f) $x=70$.

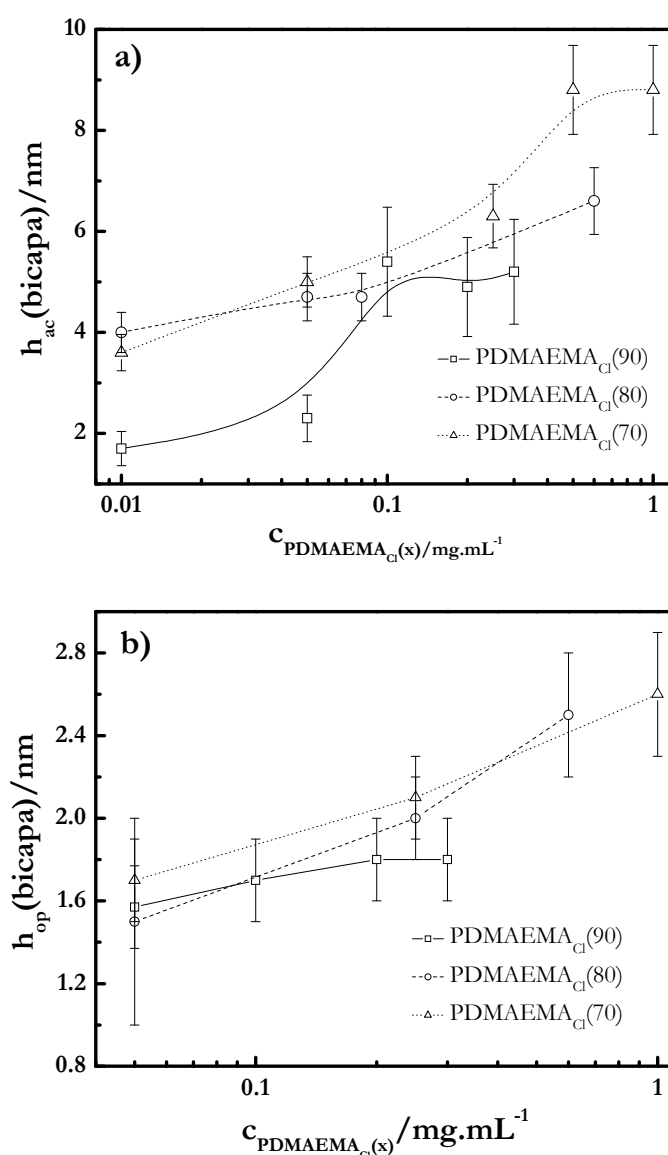


Figura 5.18 Isothermas de adsorción de las multicapas (PDMAEMA_{Cl}(x)+PSS)_n construidas con copolímeros de diferente densidad de carga, representadas como espesor frente a concentración de copolímero en disolución. a) Resultados obtenidos mediante el empleo de la D-QCM. b) Resultados obtenidos por elipsometría.

Los resultados de la Figura 5.18 muestran una clara dependencia de la cantidad de material adsorbida con la densidad de carga de las cadenas poliméricas y la concentración. La reducción de la densidad de carga incrementa la cantidad adsorbida sobre la superficie, como consecuencia de la dependencia con la densidad de carga de la conformación adoptada por el copolímero.² Los copolímeros con menor densidad de carga dan lugar a multicapas más rugosas y de mayor espesor, debido al gran tamaño de los lazos sin carga que se orientan hacia la disolución. Por el contrario, una mayor densidad de carga en la cadena hace que estas se dispongan altamente extendidas sobre la superficie, minimizando las repulsiones electrostáticas y con los grupos no cargados orientados hacia la disolución. La Figura 5.19 resume de forma esquemática las dos situaciones descritas. Otro hecho que

no puede descartarse es la formación de interacciones adicionales de enlace de hidrógeno o de naturaleza estérica debido a la diferente rigidez existente en las cadenas y la diferente distancia entre cargas.[§]



Figura 5.19 Modelo de conformación de capas adsorbidas como función de la densidad de carga.

Combinando los resultados de microbalanza de cristal de cuarzo y elipsometría se puede determinar el contenido en agua de las multicapas siguiendo el procedimiento de Halthur et al.,²⁷ descrito en el Capítulo 4.[§]

La Figura 5.20 muestra la comparación de las isothermas de adsorción obtenidas para los diferentes polímeros mediante D-QCM y elipsometría, observándose que el espesor acústico es siempre superior al óptico, lo que permite utilizar este método para el cálculo del contenido en agua de las multicapas.

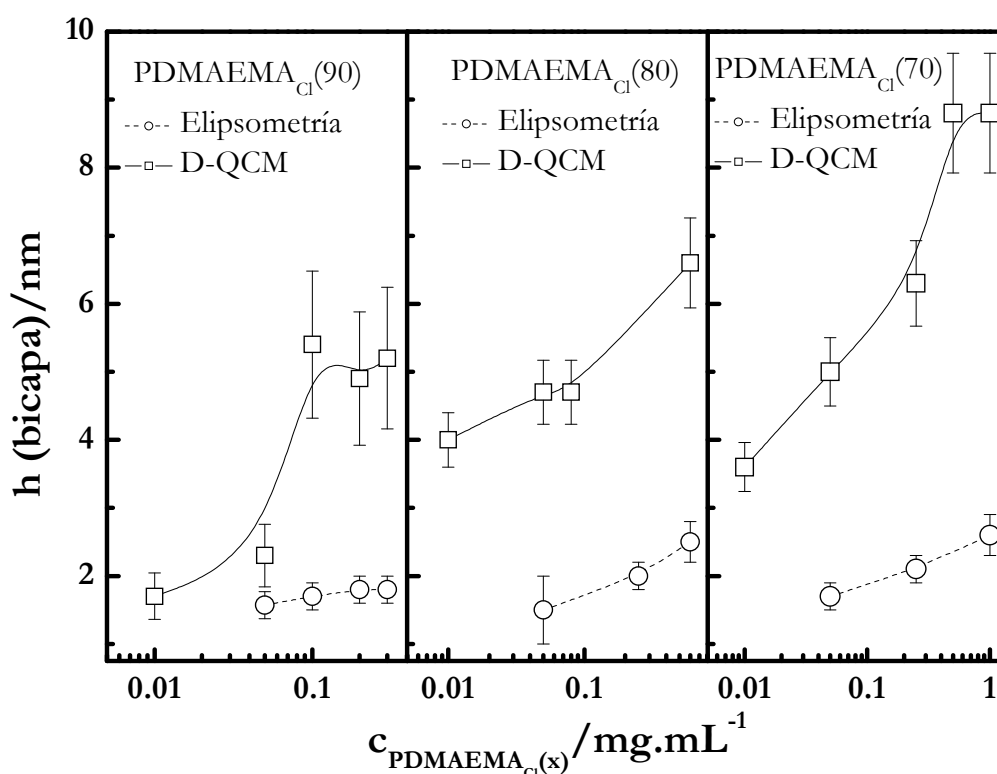


Figura 5.20 Comparativa de las isothermas obtenidas por D-QCM y por elipsometría para los diversos copolímeros estudiados.

[§] Para una información más detallada del cálculo del contenido en agua se recomienda revisar el epígrafe referente a este tema en el Capítulo 4: 4.2.1.1.4 Contenido en agua de las Multicapas.

El contenido en agua de las multicapas, calculado por el procedimiento de Halthur et al.²⁷ se muestra en la Figura 5.21.

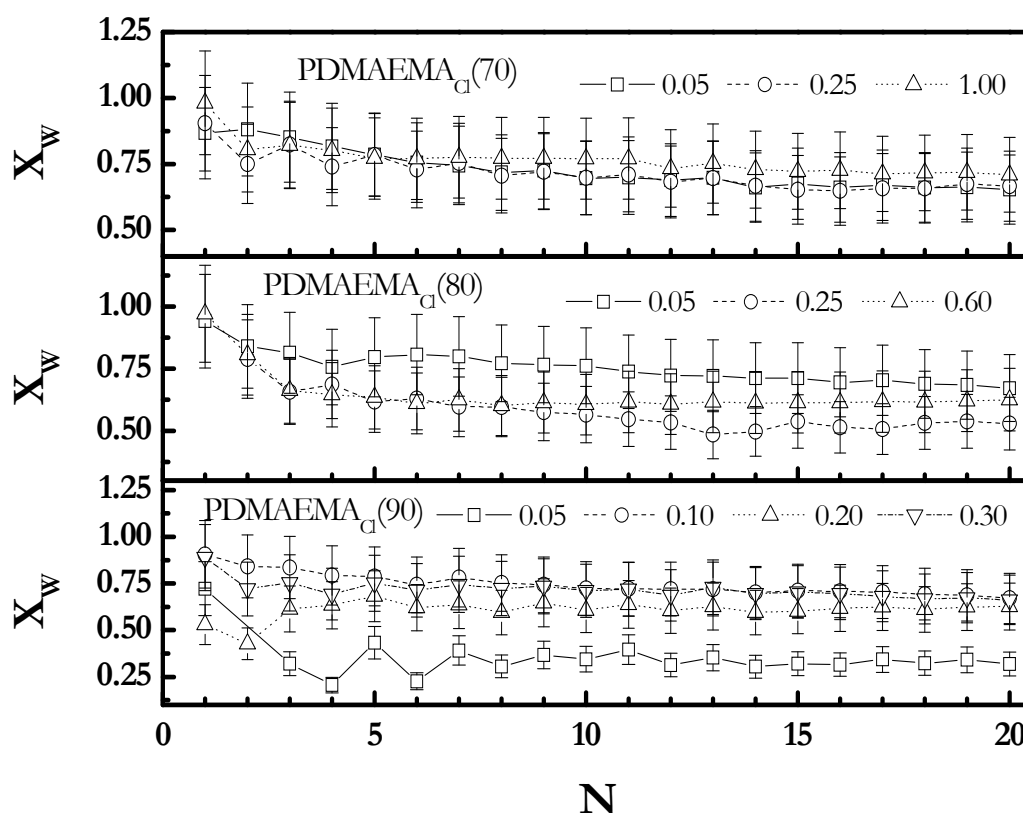


Figura 5.21 Evolución del contenido en agua de las distintas multicapas (PDMAEMA_{Cl}(x)+PSS)_n construidas con copolímeros de distinta densidad de carga, representadas en gráficas distintas, los símbolos representan diferentes concentraciones de copolímero en mg·mL⁻¹.

Los resultados mostrados en la Figura 5.21 decrecen desde valores próximos a $X_w \sim 1$ para bajo número de capas, hasta llegar a los valores de equilibrio entorno a $N \sim 5$, para todos los casos. Este comportamiento se debe a la inhomogeneidad de las primeras capas, ya descrita en el caso de las multicapas de (PDADMAC+PSS)_n en el Capítulo 4 (ver Figura 4.28).

Adicionalmente se observa en la Figura 5.21 un ligero incremento del contenido en agua, al aumentar la concentración de polímero en disolución, lo que puede interpretarse en términos de diferencias conformacionales en la capa adsorbida (ver Figura 5.4),² esto ya fue previamente comentado al analizar las variaciones en el índice de refracción de las películas.

Por otro lado, también aparece un incremento en el contenido en agua como consecuencia del hinchamiento de las películas que se produce al disminuir la densidad de carga, como consecuencia de la existencia de una mayor cantidad de bloque sin carga, que se extiende hacia la disolución.

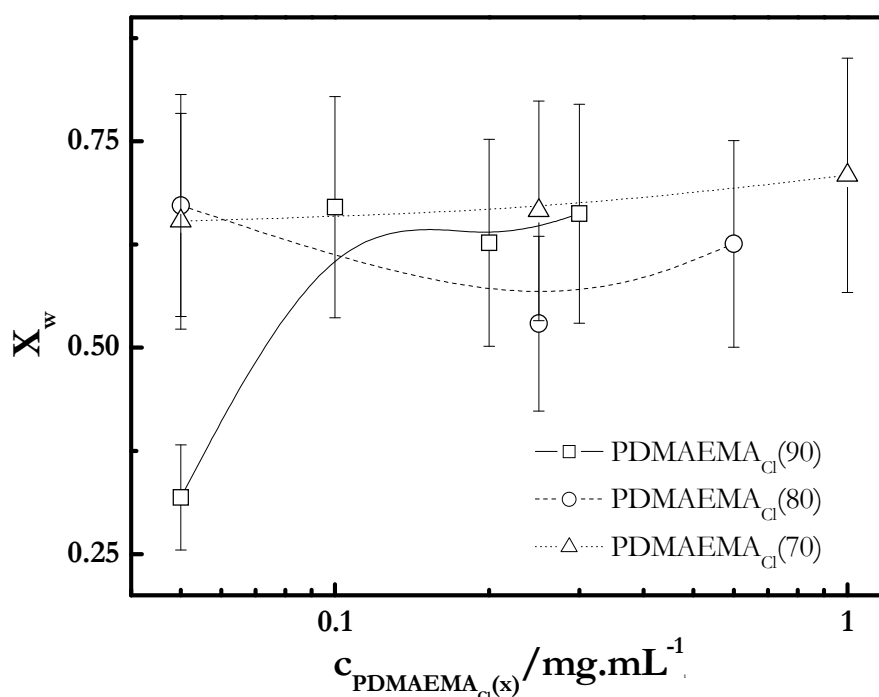


Figura 5.21 Relación del contenido en agua, X_w , para las multicapas construidas a con copolímeros de distinta densidad de carga.

5.2.2.1.2 Compensación de carga

Como se ha comentado anteriormente, la sobrecompensación de cargas permite la construcción de multicapas con materiales cargados,^{28, 29} esto implica que tras cada ciclo de deposición las multicapas presentan carga superficial, de signo contrario al de la capa previamente adsorbida. Sin embargo, a pesar de la existencia de dicha sobrecompensación, las películas deben ser eléctricamente neutras desde un punto de vista macroscópico. Para alcanzar dicha electroneutralidad, como ya se comentó en el Capítulo 4, existen dos posibles mecanismos de compensación de carga: intrínseco y extrínseco. Con objeto de analizar el tipo de mecanismo de compensación presente en las multicapas de (PDMAEMA_{Cl}(x)+PSS) se ha aplicado el mismo formalismo desarrollado en el Capítulo 4 para las multicapas de (PDADMAC+PSS), tomando como punto de partida la ecuación de De Feijter.^{**,30}

Para determinar la concentración superficial de monómeros adsorbida en cada capa, a partir de los datos elipsométricos, es necesario conocer los valores de $(dn/dc)_T$ de los polímeros en disolución. En la Tabla V.3 se presentan los valores experimentales de $(dn/dc)_T$ para los diferentes copolímeros tipo PDMAEMA_{Cl}(x) y para el PSS.

^{**} Para una información más detallada acerca de la estimación de los mecanismos de compensación en las multicapas se recomienda revisar el epígrafe referente a este tema en el Capítulo 4: 4.2.1.1.3 Compensación de carga.

Tabla V.3 Valores de $(dn/dc)_T$ para los distintos polímeros empleados en este trabajo.

Polímero	$(dn/dc)_T/cm^3 \cdot g^{-1}$
PSS	0.178
PDMAEMA _{Cl} (90)	0.392
PDMAEMA _{Cl} (80)	0.383
PDMAEMA _{Cl} (70)	0.251

Una representación de la densidad de monómeros para las diferentes capas de una multicapa tipo (PDMAEMA_{Cl}(70)+PSS)_n se muestra, como ejemplo, en la Figura 5.22.

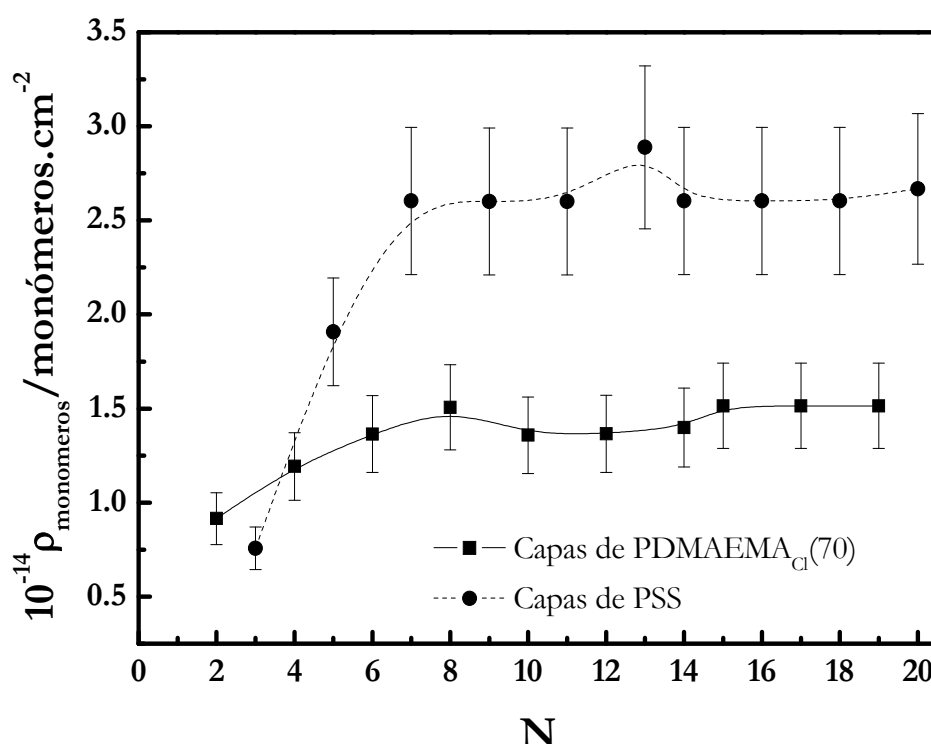


Figura 5.22 Dependencia de la densidad de monómeros, $\rho_{\text{monómeros}}$, con el número de capas para una multicapa tipo (PDMAEMA_{Cl}(70)+PSS)_n construida desde una disolución de copolímero con concentración 0.05 mg·mL⁻¹.

En los resultados experimentales, se observa que a lo largo de toda la multicapa existe un exceso de monómeros de PSS con respecto al copolímero lo que implicaría la existencia de compensación extrínseca en la multicapa, por lo que para alcanzar la electroneutralidad de la estructura es preciso la presencia de contraiones en la multicapa. Un procedimiento para comparar el grado de compensación extrínseca entre diferentes multicapas es el cálculo de la razón de compensación, R_C , que es el cociente entre el número de monómeros cargados adsorbidos en capas negativas y los adsorbidos en capas positivas,

$$R_C = \frac{\rho_{PSS}}{\rho_{PDMAEMA}} \quad (5.1)$$

donde ρ_{PSS} y $\rho_{PDMAEMA}$ son las concentraciones superficiales de monómeros cargados del PSS y del PDMAEMA, respectivamente. En la Figura 5.23 se representa la razón de compensación, para diferentes multicapas, observándose como en todos los casos predomina la compensación extrínseca.

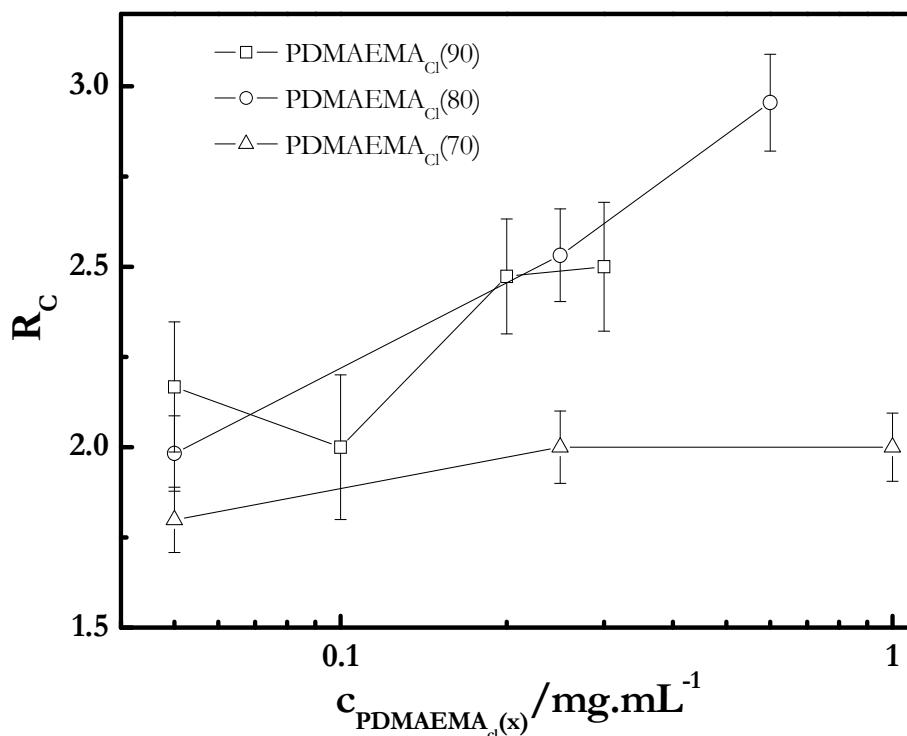


Figura 5.23 Razón de compensación de carga para multicapas construidas desde disoluciones de concentración variable de polímeros de distinta densidad de carga.

Los resultados de la Figura 5.23 muestran, además, un decrecimiento del grado de compensación extrínseca al disminuir la densidad de carga de los polímeros empleados para la construcción de las multicapas. El aumento en la densidad de carga del copolímero hace que las capas adsorbidas de PDMAEMA_{Cl}(x) presenten mayor densidad de carga superficial, por tanto la compensación implica la adsorción de un número mayor de cadenas de PSS, puesto que el PSS se adsorbe siempre en iguales condiciones, con una conformación similar en todas las multicapas. Junto con las cadenas de PSS se adsorben sus correspondientes contraiones y con ello aumenta el grado de compensación extrínseca. Por otra lado, se observa un efecto análogo al aumentar la concentración de copolímero en disolución, lo que se explica, de igual manera que el efecto de la densidad de carga, como una consecuencia del aumento en la cantidad de copolímero adsorbida.

Recurriendo a los resultados obtenidos mediante D-QCM es posible analizar la contribución entrópica en la formación de las multicapas,^{31, 32} y por tanto corroborar el mecanismo de compensación existente en las multicapas. Esta información se obtiene de las representaciones de ΔD frente a $(\Delta f/\nu)$, en la Figura 5.24 se representa el valor de la relación $(\Delta D/(-\Delta f/\nu))$ frente a la concentración de polímero, para las multicapas $(\text{PDMAEMA}_{\text{Cl}}(x)+\text{PSS})_n$.

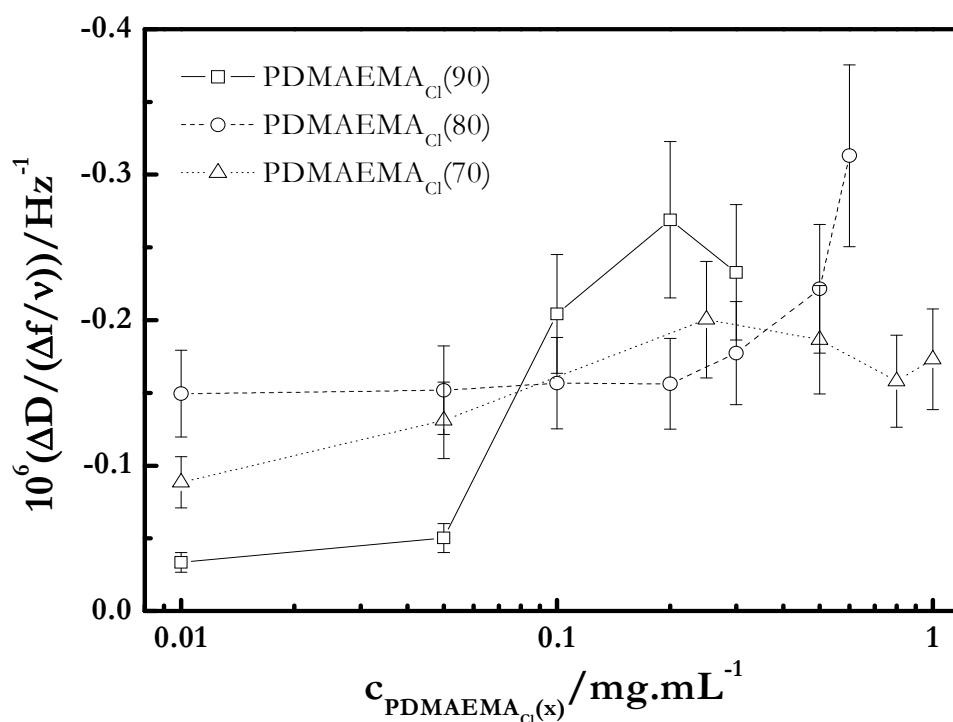


Figura 5.24 Representación de $(\Delta D/(-\Delta f/\nu))$ frente a $c_{\text{copolímero}}$ para multicapas tipo $(\text{PDMAEMA}_{\text{Cl}}(x)+\text{PSS})_n$ con 20 capas construidas con polímeros de distinta densidad de carga.

Los resultados obtenidos (Figura 5.24) demuestran la reducción de la componente entrópica del proceso de adsorción al aumentar la concentración de polímero en disolución, como se comentó en la sección 4.2.1.1.3, el aumento de $(\Delta D/(-\Delta f/\nu))$ corresponde a incrementos de la componente energética frente a la entrópica en la energía Gibbs de adsorción. Esta reducción de la componente entrópica está en concordancia con el mayor grado de compensación extrínseca observado, en las multicapas, al aumentar la concentración de polímero.

5.2.2.1.3 Propiedades Mecánicas

El estudio de las propiedades mecánicas se realizó mediante el análisis en detalle de los resultados obtenidos por D-QCM. La información obtenida para multicapas tipo $(\text{PDMAEMA}_{\text{Cl}}(x)+\text{PSS})_n$ con copolímeros de diferente densidad de carga se muestra en las Figuras 5.25 y 5.26.

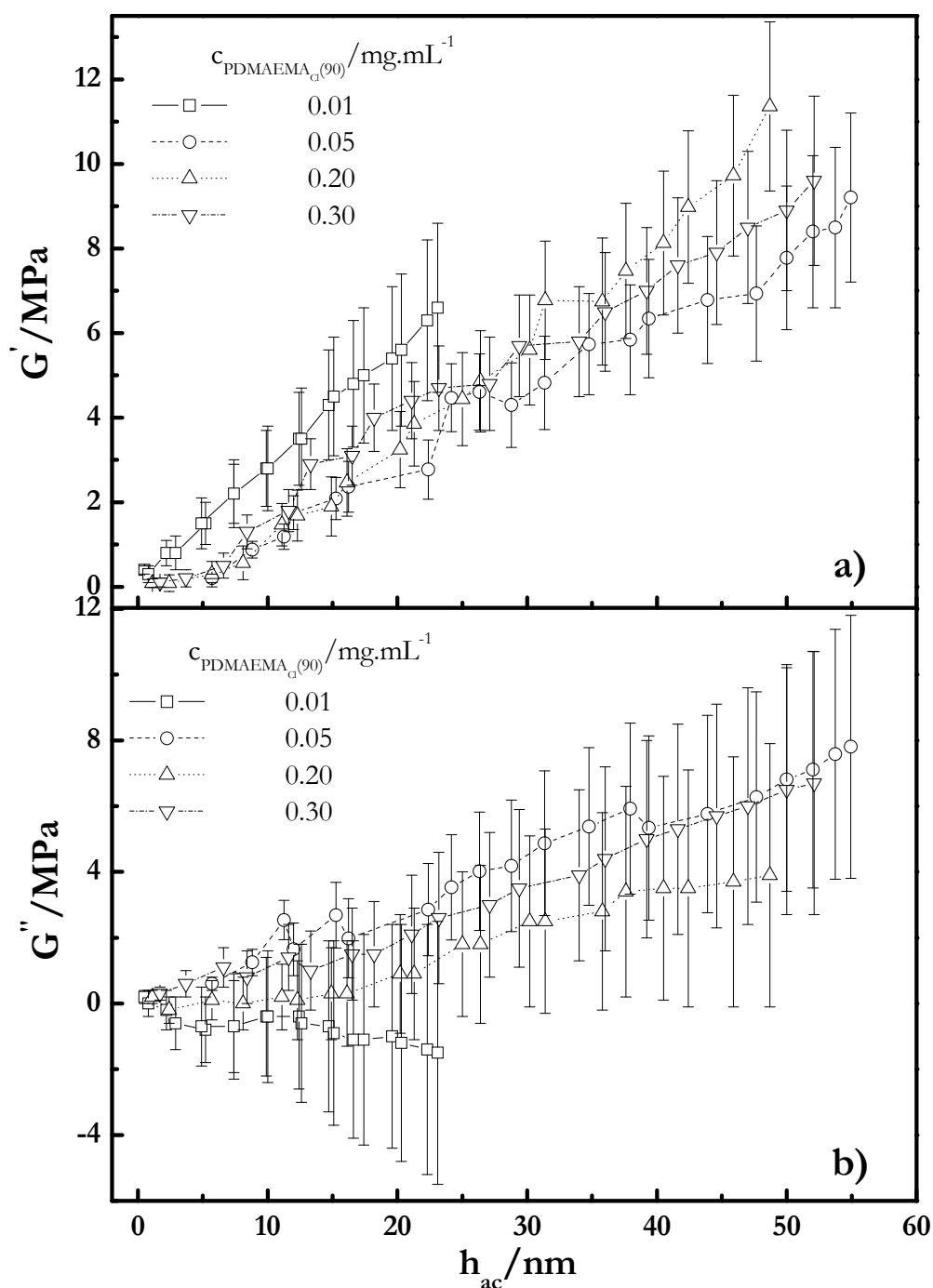


Figura 5.25 Propiedades mecánicas de multicapas de $(PDMAEMA_{Cl(90)}+PSS)_n$ construidas a diferentes concentraciones de $PDMAEMA_{Cl(90)}$. a) G' frente a h_{ac} . b) G'' frente a h_{ac} .

Los resultados mostrados en la Figura 5.25 muestran una clara dependencia de G' y de G'' con el espesor de las multicapas. Se observa un aumento en ambos módulos con el aumento de espesor de las películas, como consecuencia de la adsorción sucesiva de polímeros de distinta carga. Los valores de G' y G'' son del orden de MPa, tal como corresponde a polímeros altamente hidratados, y podría

considerarse que las multicapas presentan un comportamiento tipo gel en todos los casos estudiados. Para las multicapas $(\text{PDMAEMA}_{\text{Cl}(80)}+\text{PSS})_n$ y $(\text{PDMAEMA}_{\text{Cl}(70)}+\text{PSS})_n$, el comportamiento observado es similar al de las multicapas construidas con el polímero de densidad de carga más alta, como se observa en la Figura 5.26.

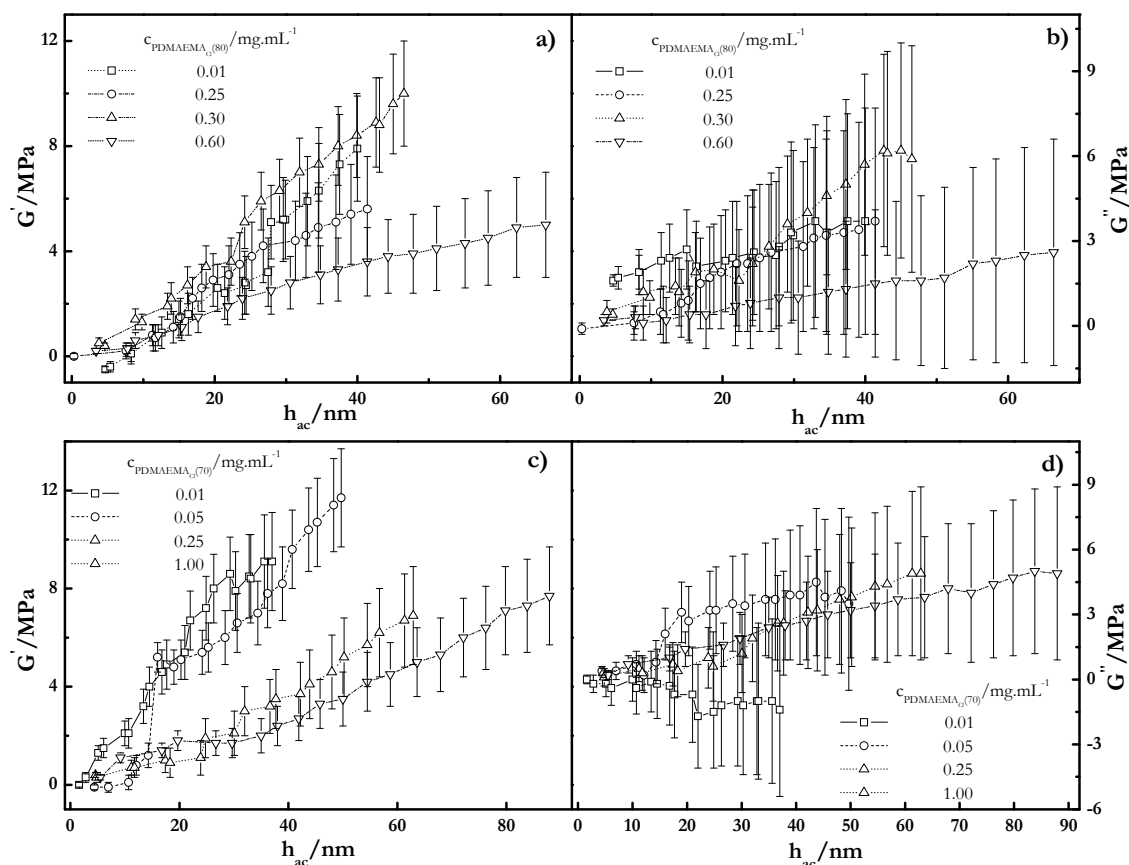


Figura 5.26 Propiedades mecánicas de multicapas de $(\text{PDMAEMA}_{\text{Cl}(80)}+\text{PSS})_n$ y $(\text{PDMAEMA}_{\text{Cl}(70)}+\text{PSS})_n$ construidas a diferentes concentraciones de $\text{PDMAEMA}_{\text{Cl}(x)}$. a) G' frente a h_{ac} . para $\text{PDMAEMA}_{\text{Cl}(80)}$. b) G'' frente a h_{ac} para $\text{PDMAEMA}_{\text{Cl}(80)}$. c) G' frente a h_{ac} . para $\text{PDMAEMA}_{\text{Cl}(70)}$. d) G'' frente a h_{ac} . para $\text{PDMAEMA}_{\text{Cl}(70)}$.

En todos los casos se observa un ligero descenso de G' y un aumento de G'' , al aumentar la concentración de polímero, este comportamiento se puede explicar recurriendo, de nuevo, a las diferencias conformacionales de las capas adsorbidas a diferentes concentraciones de polímero en disolución (Figura 5.4), con la aparición de una mayor cantidad de bucles orientados hacia la disolución.²

Para confirmar el comportamiento tipo gel de estas multicapas, se muestran en la Figura 5.27 los valores de G' y G'' frente a la concentración de polímero, para distintas densidades de carga.

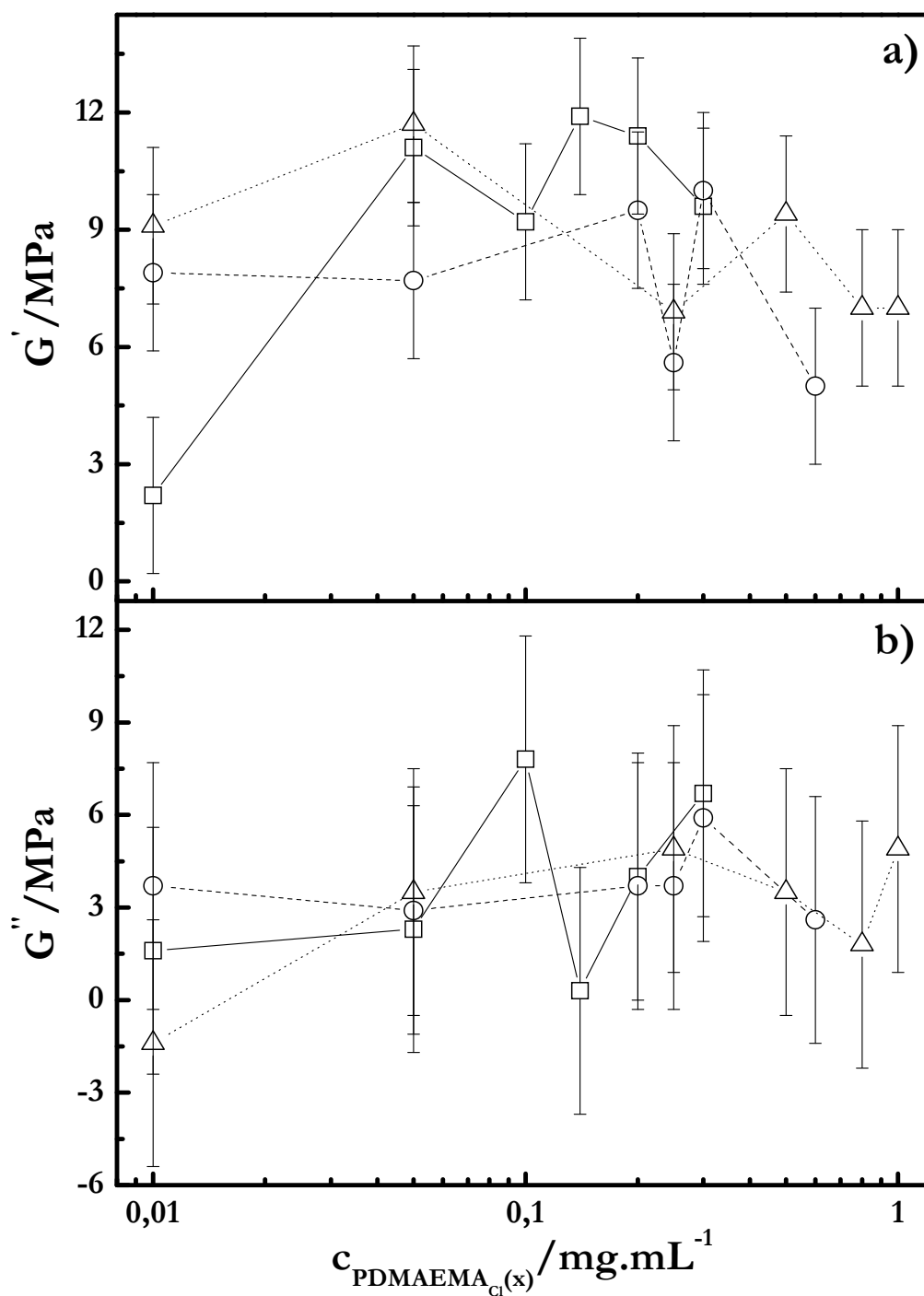


Figura 5.27 Propiedades mecánicas de multicapas tipo $(\text{PDMAEMA}_{\text{Cl}(x)}+\text{PSS})_{10}$ construidas con copolímeros de distinta densidad de carga empleando disoluciones de distinta concentración de copolímero. a) G' frente a c. b) G'' frente a c. Leyenda: \square $x=90$. \circ $x=80$. Δ $x=70$.

5.2.2.1.4 Cinética de adsorción

Se han estudiado las cinéticas de adsorción en función de la densidad de carga de los copolímeros y de la concentración. Los resultados de las capas de PSS no se presentan

debido a su alta velocidad de adsorción en todos los experimentos realizados. El análisis detallado de los resultados, de adsorción de los copolímeros, se ha realizado mediante la ec.(4.17).²⁰⁻²²

Se ha encontrado que la adsorción de las capas de copolímeros no dependen del número de capa, comportamiento similar al observado para otros sistemas que presentan crecimiento lineal, como se vio en el caso de las multicapas (PAH+PSS)_n. En la Figura 5.28 se muestran los resultados correspondientes a los tiempos característicos de adsorción de los distintos PDMAEMA_{Cl}(x), en las multicapas construidas a diferentes concentraciones de dichos copolímeros.

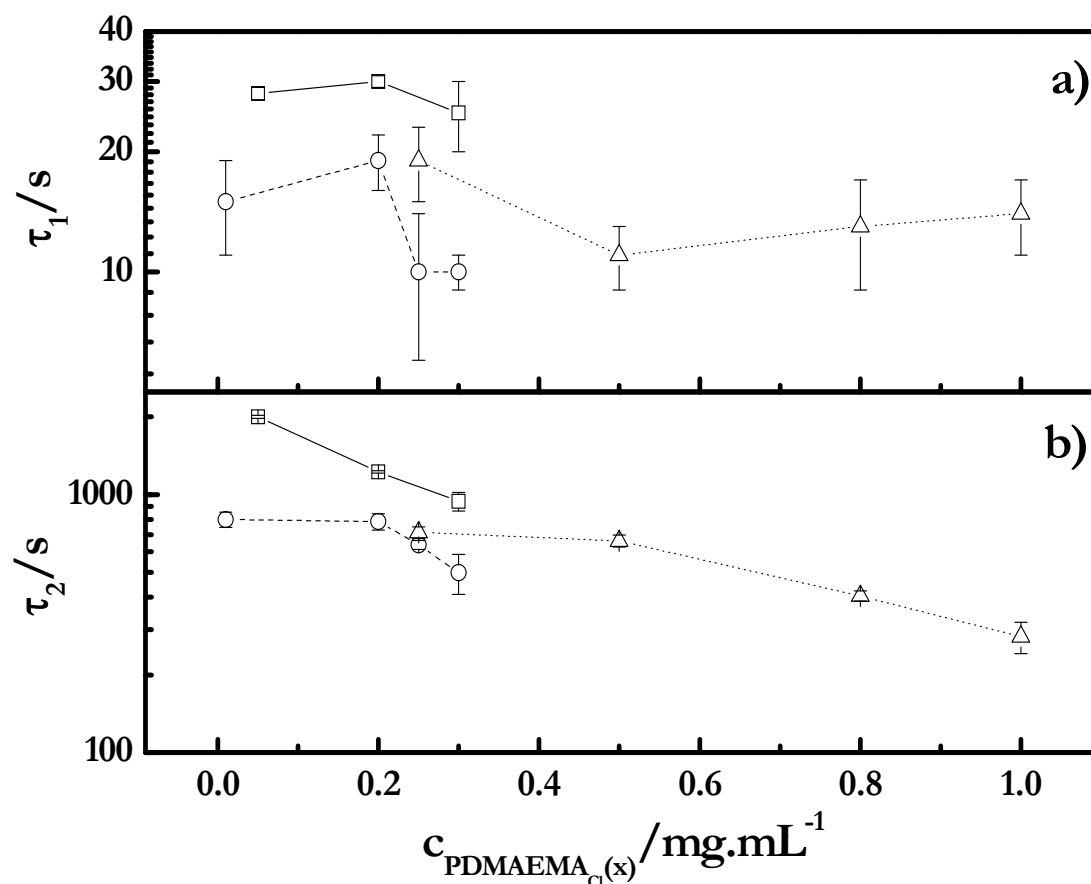


Figura 5.28 Tiempos de adsorción correspondientes a las capas de PDMAEMA_{Cl}(x) de distinta densidad, cada punto corresponde a una concentración para multicapas (PDMAEMA_{Cl}(x)+PSS)_n. a) τ_1 y b) τ_2 . Leyenda: □ x=90. ○ x=80. Δ x=70.

En todos los casos estudiados se observa que τ_2 es un orden de magnitud superior a τ_1 , tal y como se muestra en la Figura 5.28. Mientras que en el caso de τ_1 no se puede extraer una dependencia clara con la densidad de carga y dado que existe un control difusivo para el tiempo de adsorción del proceso rápido, la dependencia que aparece es con el peso molecular de las cadenas (siendo el peso molecular similar para todos los copolímeros, por ello el proceso de adsorción es similar para todas las densidad

de carga), ni con la concentración de polímero -las variaciones encontradas están dentro del error experimental-, τ_2 disminuye al aumentar la concentración y al disminuir la densidad de carga.

El aumento de la concentración de polímero en disolución hace que el proceso de adsorción, haciendo referencia a τ_2 , sea más rápido. Durante la primera etapa debido a que se adsorben mayor cantidad de cadenas, estas requieren un tiempo de relajación más bajo para llegar al recubrimiento de equilibrio. Por otro lado, el efecto de la reducción del tiempo del proceso lento como consecuencia de la reducción de la densidad de carga de las cadenas, está relacionado con la mayor cantidad de material que forma la capa precisándose un tiempo menor para la relajación de la capa al recubrimiento de equilibrio.

5.2.2.2 Estudio de las multicapas construidas mediante el empleo de copolímeros cuaternizados

En esta sección se estudiará el comportamiento de los copolímeros en forma cuaternizada (PDMAEMA_{Cu}), con un contenido en peso de bloques cargados del 80 y 70 %, en la formación de multicapas con PSS. En todos los casos se ha mantenido la concentración de PSS constante en 0.5 mg·mL⁻¹, y se ha variado la de copolímero. La fuerza iónica se mantuvo constante empleando disoluciones con una concentración de NaCl de 50 mM. El contraíón del copolímero en estos casos es Γ. La metodología seguida es análoga a la presentada anteriormente para las formas clorhidratadas en las secciones anteriores.

5.2.2.2.1 Crecimiento y contenido en agua de las multicapas

La Figura 5.29 muestra los resultados de D-QCM (variaciones de frecuencia normalizada y variaciones en el factor de disipación) para el crecimiento de multicapas tipo (PDMAEMA_{Cu}(80)+PSS)_n, empleando disoluciones con diferentes concentraciones de copolímero. Se observa que el decrecimiento de las frecuencias es análogo al de las multicapas de los copolímeros en la forma clorhidratada, la cantidad de material depositada crece (el incremento de las curvas $-\Delta f/\nu$ frente a N) a medida que aumenta la concentración de polímero existente en las disoluciones empleadas (ver Figura 5.4).² El comportamiento mecánico de las multicapas no presenta diferencias con la concentración; esto se confirma por el hecho de que los diferentes armónicos solapan en una curva maestra en todos los casos, lo que a su vez sugiere un comportamiento rígido de las multicapas. Los valores del factor de disipación mostrados en la Figura 5.29.b confirman la conclusión anterior. De la tendencia general vista en el proceso de adsorción para todas las concentraciones se debe excluir el caso de adsorción desde disoluciones de concentración 10⁻² mg·mL⁻¹, donde la cantidad de polímero en disolución es tan pequeña que da lugar a películas extremadamente delgadas.

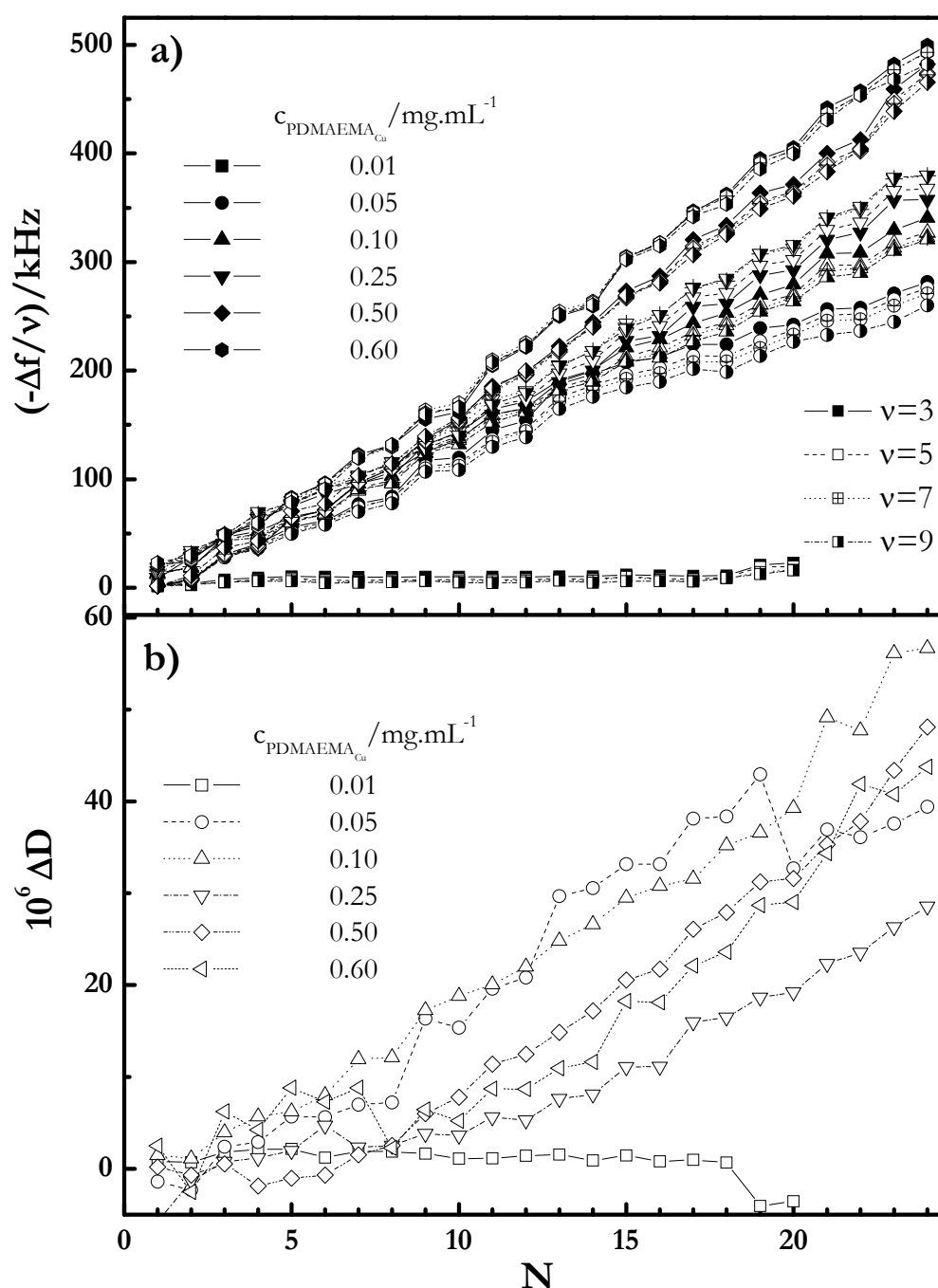


Figura 5.29 Crecimiento de multicapas tipo $(\text{PDMAEMA}_{\text{Cu}}(80)+\text{PSS})_n$ construidas desde disoluciones con diferente concentración de copolímero. a) Dependencia de la variación de frecuencia normalizada para el tercer armónico, $-\Delta f/\nu$, frente al número de capas, N, para distintos experimentos de adsorción a diferentes concentraciones (se muestra en esta gráfica solo el tercer armónico por claridad). b) Dependencia de la variación de frecuencia normalizada con el número de armónico (se muestran datos de $\nu=3, 5, 7$ y 9), $-\Delta f/\nu$, frente al número de capas, N, para distintos experimentos de adsorción a diferentes concentraciones. b) Dependencia del factor de disipación, ΔD , frente al número de capas para el tercer armónico.

Los resultados obtenidos para el caso de las multicapas con el copolímero análogo al $\text{PDMAEMA}_{\text{Cu}}(80)$ pero con el 70% de grupos cargados son análogos, como se muestra en la Figura 5.30.

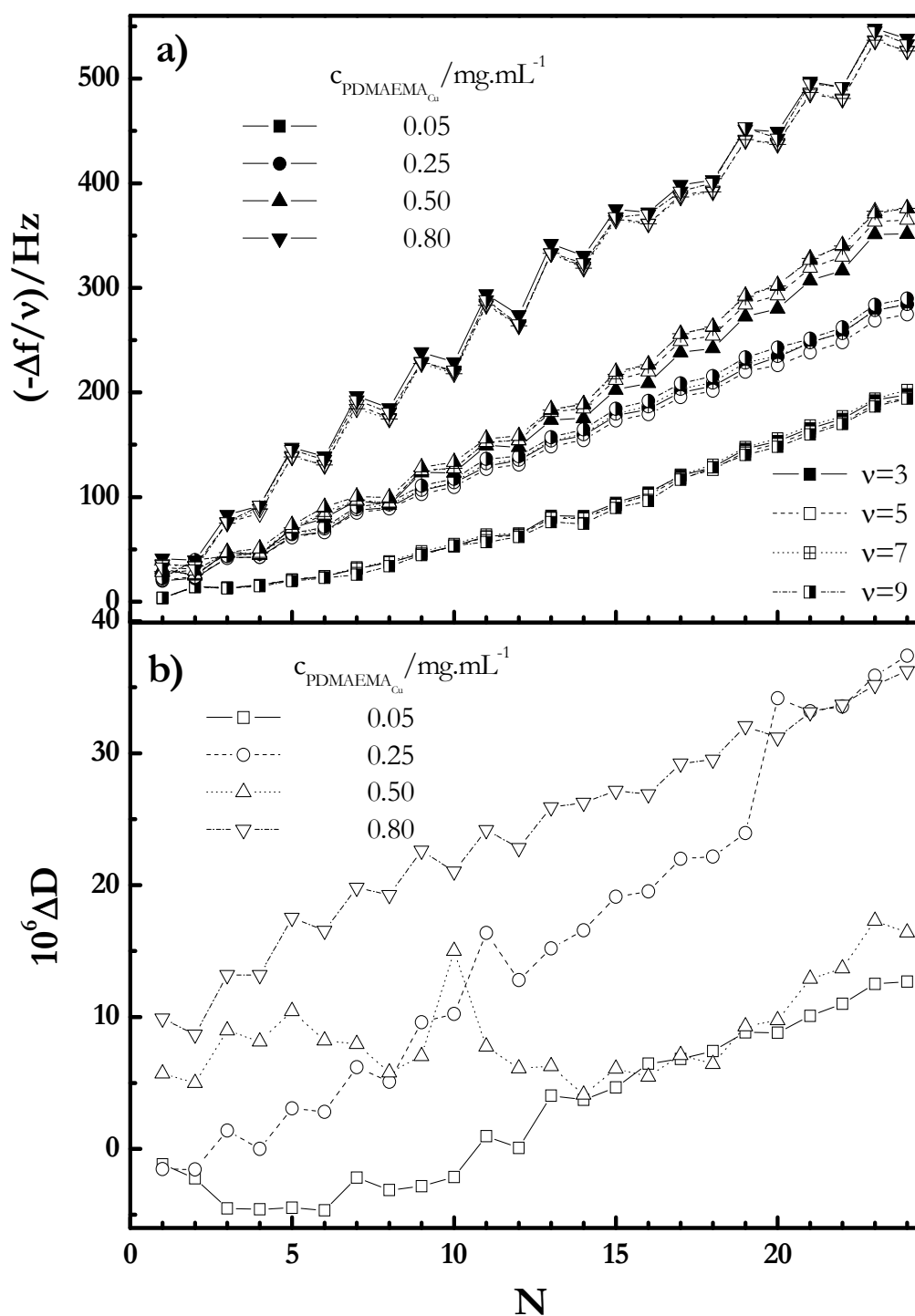


Figura 5.30 Crecimiento de multicapas tipo $(\text{PDMAEMA}_{\text{Cu}}(70)+\text{PSS})_n$ construidas desde disoluciones con diferente concentración de copolímero. a) Dependencia de la variación de frecuencia normalizada para los diversos armónicos, $-\Delta f/\nu$, frente al número de capas, N , para adsorciones a diferentes concentraciones. b) Dependencia del factor de disipación, ΔD , frente a N para el tercer armónico.

Una observación que merece destacarse es la aparición de un claro efecto impar-par en la variación de frecuencia normalizada con el número de capas, este efecto ya se observaba en los datos obtenidos para las multicapas con el $\text{PDMAEMA}_{\text{Cu}}(80)$ aunque de

una manera menos que acusada. Este comportamiento puede ser debido a que en el ciclo de adsorción del PSS, este secuestre parte del copolímero previamente adsorbido en forma de complejo,³ a pesar de esto, en promedio las multicapas continúan creciendo.

El crecimiento en términos del espesor acústico, para las multicapas tipo $(\text{PDMAEMA}_{\text{Cu}}(\text{x})+\text{PSS})_{\text{n}}$, se muestra en la Figura 5.31.

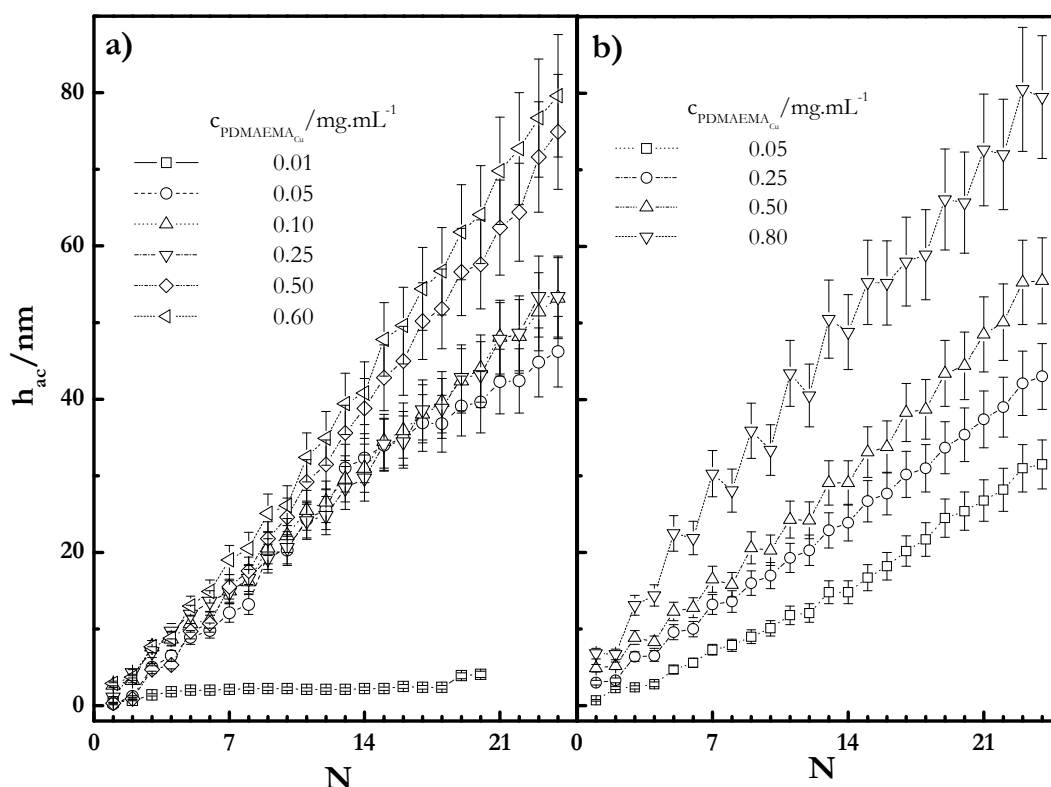


Figura 5.31 Espesor acústico de multicapas tipo $(\text{PDMAEMA}_{\text{Cu}}(\text{x})+\text{PSS})_{\text{n}}$ construidas desde disoluciones con distinta concentración de polímero. a) $\text{x}=80$. b) $\text{x}=70$.

Como ya se anticipó en el análisis de la variación de las frecuencias de resonancia normalizadas, existe un incremento del espesor de la multicapa como consecuencia del aumento de la concentración de polímero adsorbida.

La Figura 5.32 muestra las trayectorias elipsométricas para multicapas tipo $(\text{PDMAEMA}_{\text{Cu}}(\text{x})+\text{PSS})_{\text{n}}$. Estas trayectorias presentan una evolución en su avance que es dependiente de la concentración de polímero, este avance se puede correlacionar con el crecimiento de los espesores acústicos anteriormente mostrado en la Figura 5.31.

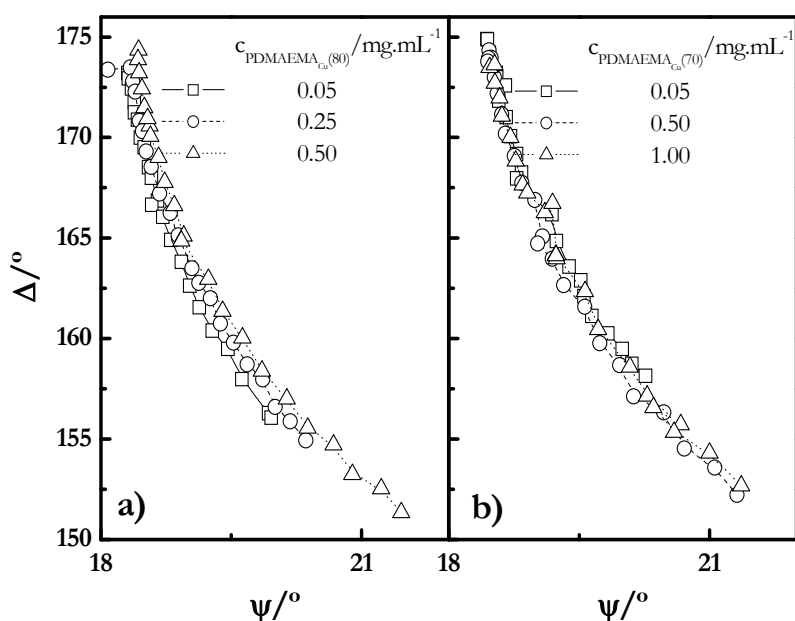


Figura 5.32 Trayectorias elipsométricas para multicapas tipo $(\text{PDMAEMA}_{\text{Cu}}(x)+\text{PSS})_n$ construidas empleando diferentes concentraciones de polielectrolito en las disoluciones de partida y con polímeros de distinta densidad de carga. a) $x=80$. b) $x=70$.

La Figura 5.33 muestra la variación de los índices de refracción de las multicapas tipo $(\text{PDMAEMA}_{\text{Cu}}(x)+\text{PSS})_n$ con el número de capas.

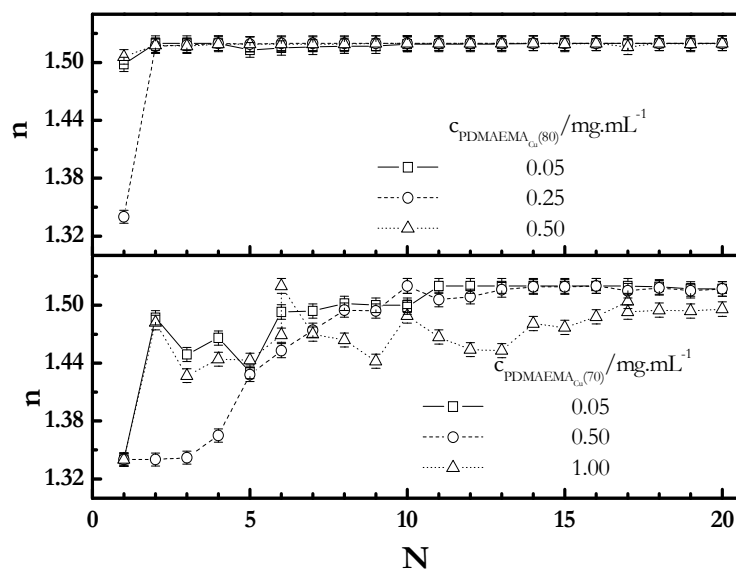


Figura 5.33 Variación del índice de refracción, n , con el número de capas, N , tipo $(\text{PDMAEMA}_{\text{Cu}}(x)+\text{PSS})_n$ construidas empleando diferentes concentraciones de polielectrolito.

El comportamiento observado para los índices de refracción de las películas parece ser independiente de la concentración de polímero, en el caso del $\text{PDMAEMA}_{\text{Cu}}(80)$ lo que lleva a pensar que el contenido en agua de todas las películas es similar. Sin embargo, para

el caso del PDMAEMA_{Cu}(70) se observa una disminución de los índices de refracción de la multicapa lo que indica variaciones en el contenido de agua de las películas.

La Figura 5.34 presenta los resultados obtenidos para el crecimiento de las multicapas tipo (PDMAEMA_{Cu}(x)+PSS)_n.

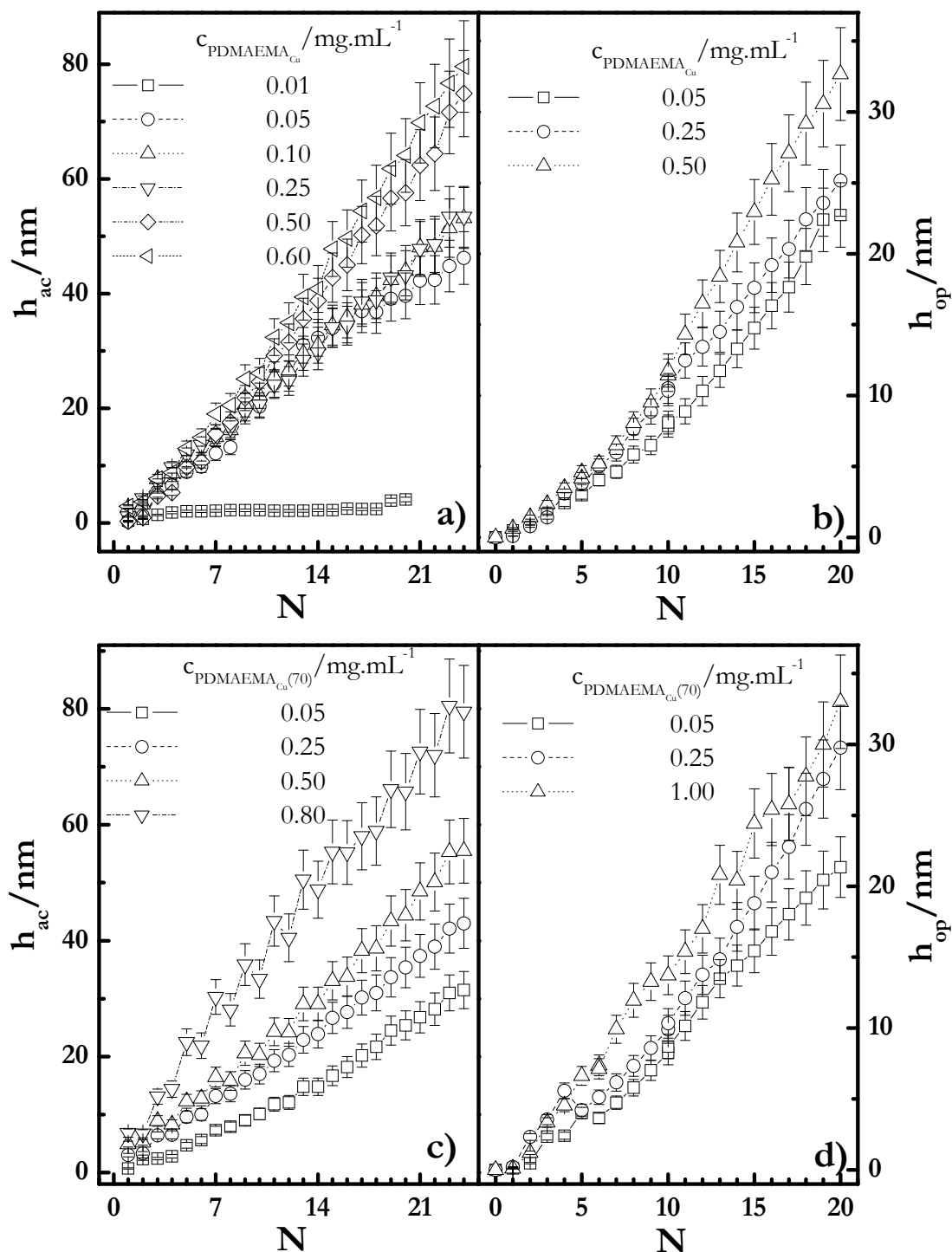


Figura 5.34 Gráficas comparativas de h_{ac} y h_{op} con respecto al número de capas para multicapas construidas con disoluciones de diferente concentración de polímero. a) h_{ac} y b) h_{op} para multicapas tipo (PDMAEMA_{Cu}(80)+PSS)_n. c) h_{ac} y d) h_{op} para multicapas tipo PDMAEMA_{Cu}(70)+PSS)_n.

En estos resultados se observa un mecanismo de crecimiento lineal de las multicapas, con independencia de la concentración de polímero utilizada para la construcción de las mismas. Además, el tipo de crecimiento no se ve afectado tampoco por la densidad de carga de las cadenas. La variación de espesor por cada bicapa se muestra en la Figura 5.35, se observa una clara dependencia de la cantidad de material adsorbido con la concentración de polímero en disolución como se vio con anterioridad.² Sin embargo, a pesar de las diferencias en la densidad de carga de los copolímeros empleados en este estudio, no parece existir ninguna influencia de dicha densidad de carga sobre la cantidad de material adsorbido.

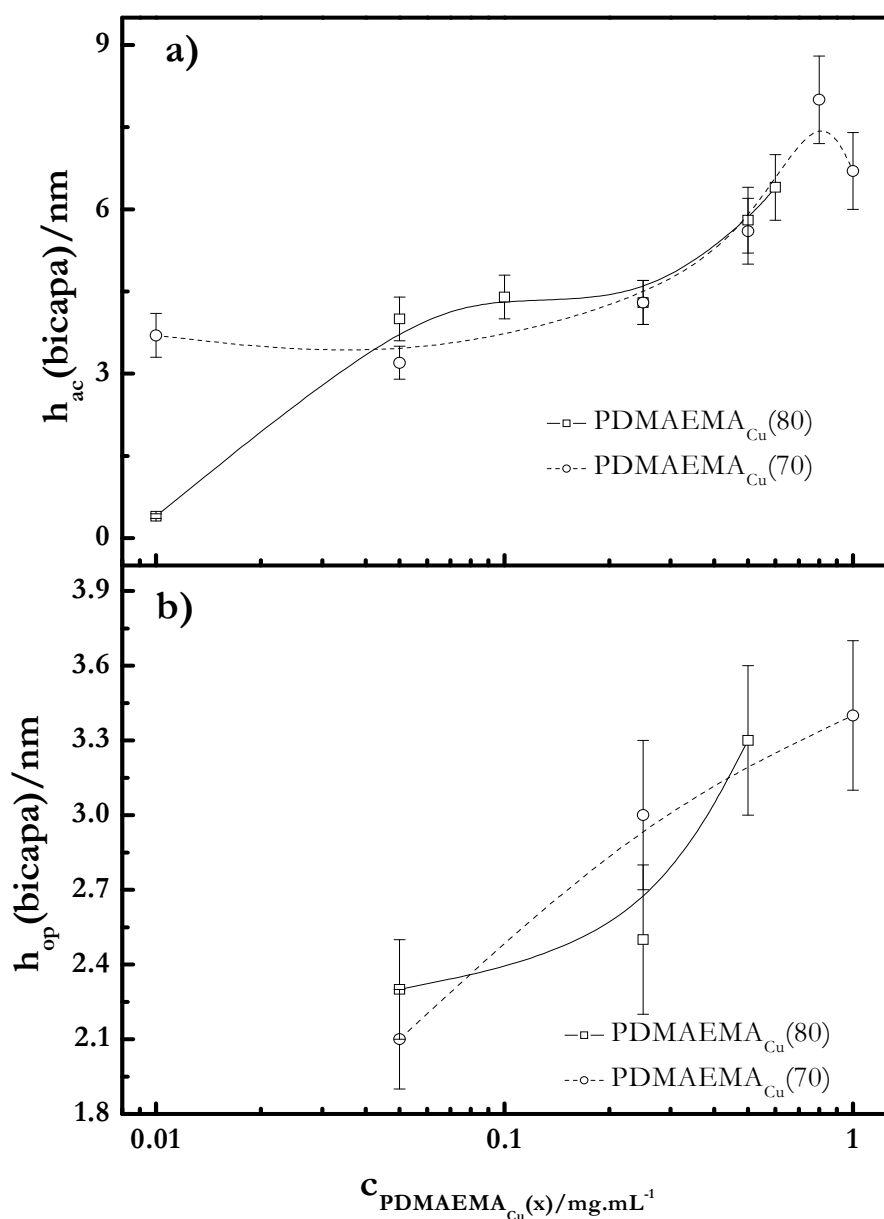


Figura 5.35 Isotermas de adsorción de las multicapas $(\text{PDMAEMA}_{\text{Cu}(x)}+\text{PSS})_n$ construidas con copolímeros de diferente densidad de carga, representadas como espesor frente a concentración de copolímero en disolución. a) Resultados obtenidos mediante el empleo de la D-QCM. b) Resultados obtenidos por elipsometría.

Como ya se ha comentado en este capítulo,^{27,††} se puede calcular el contenido en agua teniendo en cuenta las diferencias entre los datos medidos mediante elipsometría y D-QCM que se muestran en la Figura 5.36.

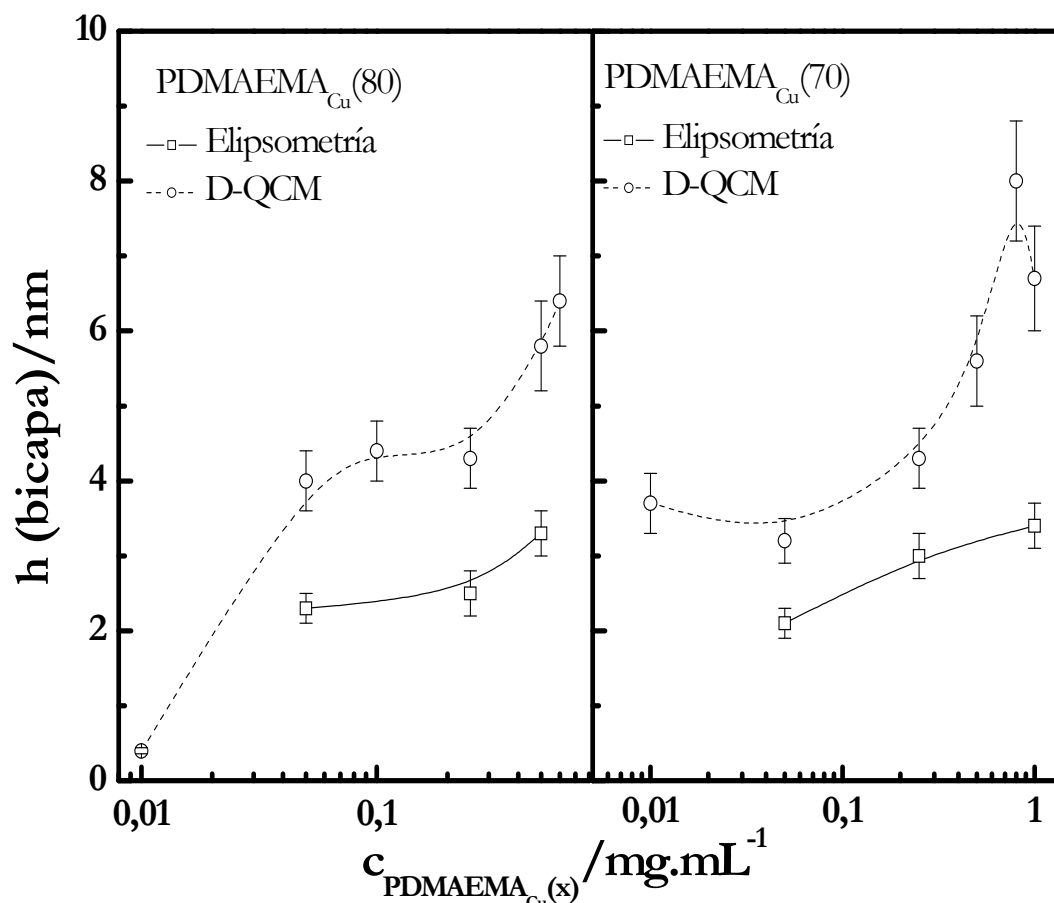


Figura 5.36 Comparativa de las isothermas obtenidas por D-QCM y por elipsometría para los copolímeros cuaternizados de las dos densidades de carga empleadas.

La Figura 5.37 muestra el contenido en agua para los dos copolímeros. En el caso del PDMAEMA_{Cu}(80) el contenido en agua parece ser independiente de la concentración de polímero, decayendo desde un valor entorno al 90% para las primera capas hasta un valor límite del 40 % alrededor de $N \sim 10$. Sin embargo, en el caso del PDMAEMA_{Cu}(70) se ve una clara dependencia con la concentración de polímero en disolución, si bien la dependencia con el número de capas es similar al de PDMAEMA_{Cu}(80). Este comportamiento se explica en base al mayor número de colas y lazos con las que se adsorben las cadenas poliméricas al aumentar la concentración de polímero. La Figura 5.38 muestra estos efectos para multicapas con 20 capas.

†† Los detalles referentes al cálculo del contenido en agua de las multicapas aparecen en el epígrafe del Capítulo 4: 4.2.1.1.4 Contenido en agua de las multicapas.

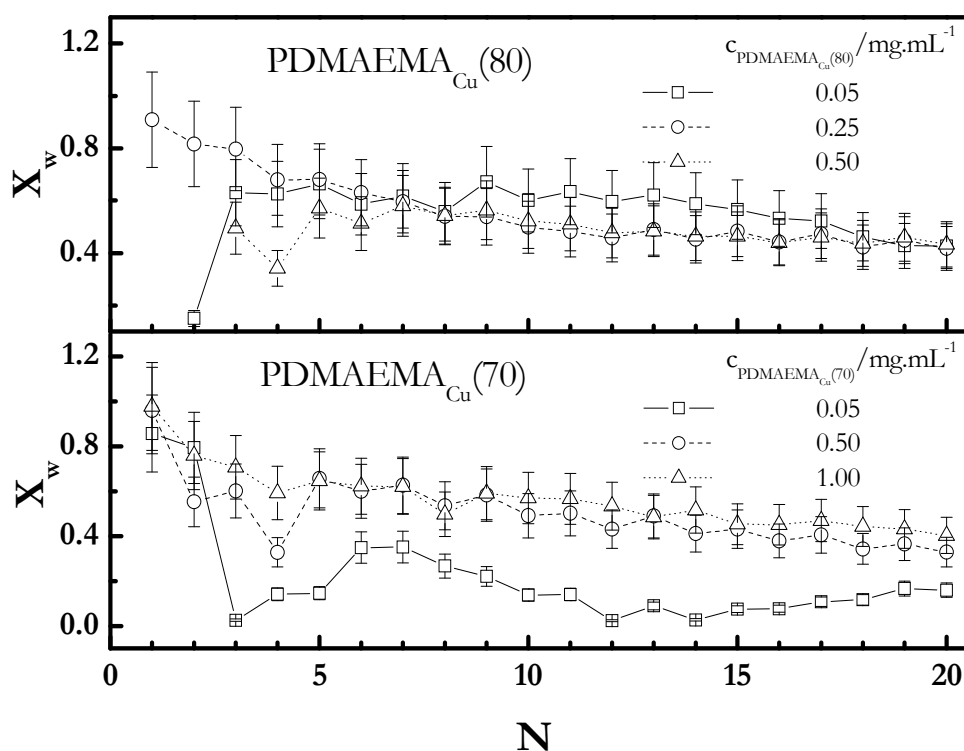


Figura 5.37 Evolución del contenido en agua de las distintas multicapas $(\text{PDMAEMA}_{\text{Cu}}(x)+\text{PSS})_n$ construidas con copolímeros de distinta densidad de carga, representadas en gráficas distintas, los símbolos representan diferentes concentraciones de copolímero en mg.mL^{-1} .

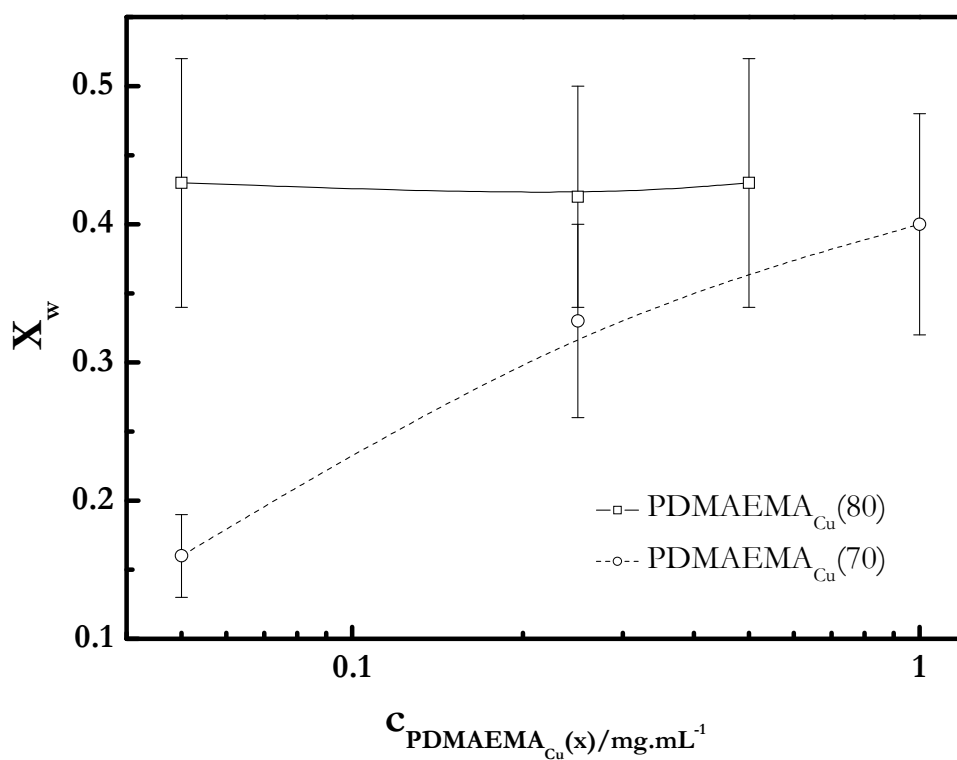


Figura 5.38 Relación del contenido en agua, X_w , para las multicapas construidas a con copolímeros de distinta densidad de carga.

5.2.2.2.2 Compensación de carga

Ya se ha comentado anteriormente, al estudiar las multicapas construidas con copolímeros clorhidratados, la necesidad de que las multicapas sean estructuras neutras para garantizar la estabilidad de su estructura. La neutralidad de las multicapas implica que todos los grupos cargados, de los polímeros presentes en la multicapa, se encuentren compensados, bien intrínseca o extrínsecamente. Se puede estudiar el tipo de compensación existente en la multicapa empleando la razón de compensación definida en la ec.(5.1). Los resultados obtenidos para el caso de las multicapas tipo $(\text{PDMAEMA}_{\text{Cu}}(x)+\text{PSS})_n$ se presentan en la Figura 5.39. Para realizar los cálculos de R_C se precisan los valores de $(dn/dc)_T$ para los polímeros implicados en la formación de la multicapa, estos valores experimentales se recogen en la Tabla V.4.

Tabla V.4 Valores experimentales de $(dn/dc)_T$ para los distintos polímeros empleados en este trabajo.

Polímero ^{**}	$(dn/dc)_T/\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$
PDMAEMA _{Cu} (80)	0.156
PDMAEMA _{Cu} (70)	0.156

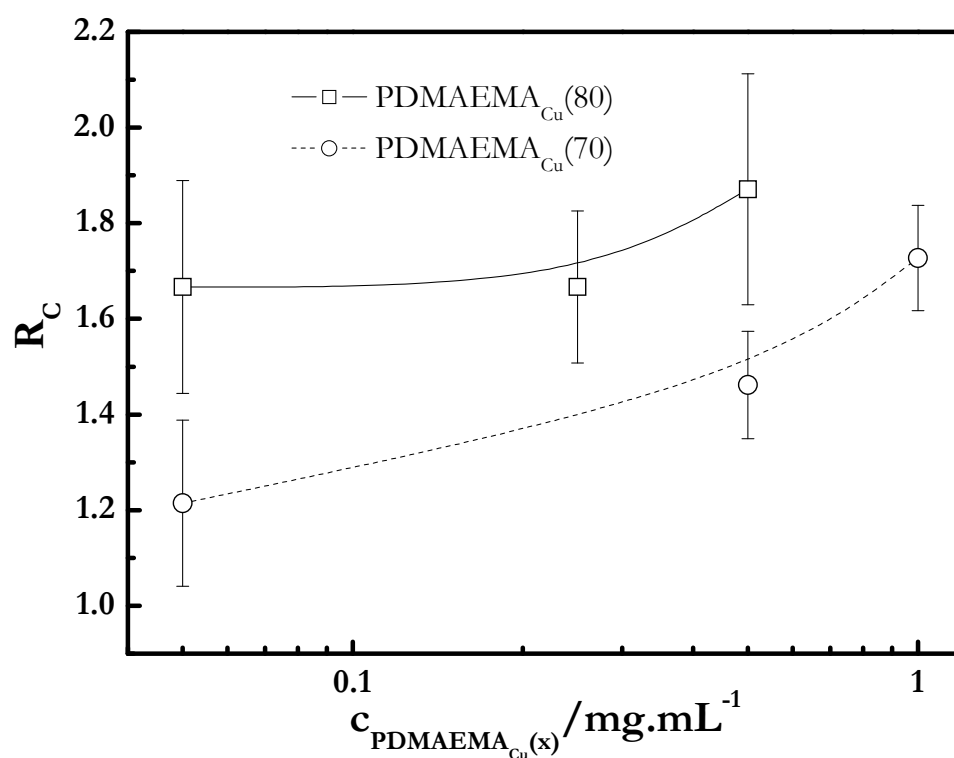


Figura 5.39 Razón de compensación de carga para multicapas tipo $(\text{PDMAEMA}_{\text{Cu}}(x)+\text{PSS})_n$ construidas desde disoluciones de concentración variable de polímeros de distinta densidad de carga.

Los resultados de la Figura 5.39 muestran un cierto grado de compensación

^{**} El valor de $(dn/dc)_T$ para el PSS viene recogido en la Tabla V.3.

extrínseca para estas multicapas, que depende de la concentración de polímero y de la densidad de carga de las cadenas. Al aumentar la concentración de polímero se observa un mayor grado de compensación extrínseca, lo que implica una mayor concentración de contraiones en la multicapa, relacionado con el mayor ovillamiento de las cadenas.³³ Por otro lado, el aumento en la densidad de carga de los copolímeros hace que las capas adsorbidas de PDMAEMA_{Cu}(x) presenten mayor densidad de carga superficial, para compensar las cadenas de PSS adsorbidas en las sucesivas capas. Como se ha comentado anteriormente, el PSS se adsorbe siempre con una conformación similar y al aumentar la densidad de carga que debe neutralizarse aumenta la cantidad de PSS adsorbida y por tanto sus contraiones. Debido al incremento de la densidad superficial de PSS y sus contraiones aumenta el grado de compensación extrínseca. Por otro lado, se observa un efecto análogo con el aumento de concentración de copolímero en disolución que se explicaría de igual manera que el incremento en densidad de carga.

La Figura 5.40 muestra un análisis similar, sobre el peso de la contribución entrópica implicada en el proceso de adsorción, al que se presentó en la Figura 5.24 para multicapas de copolímeros clorhidratados.

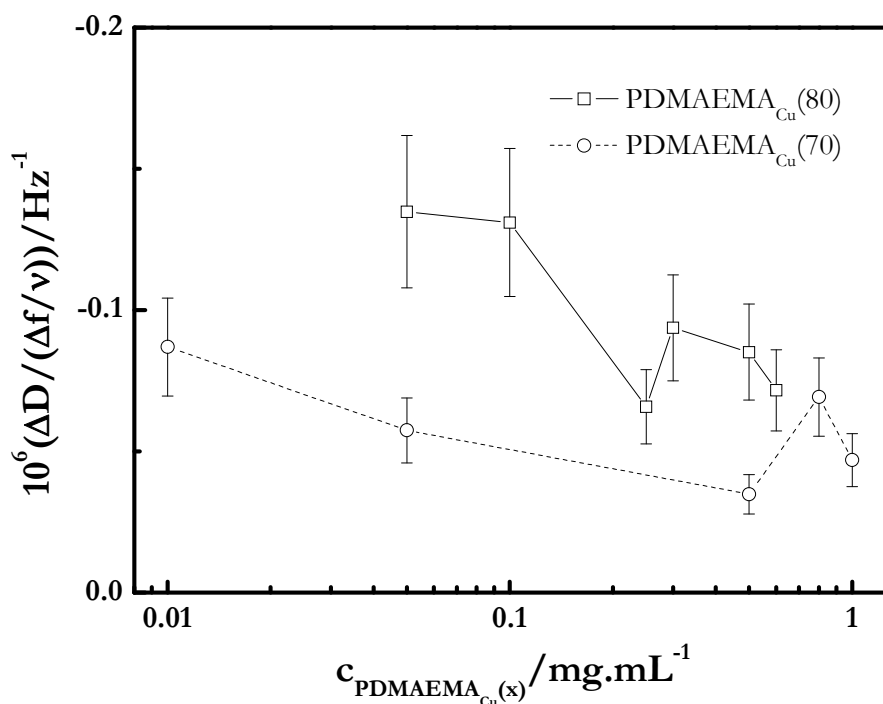


Figura 5.40 Representación de $(\Delta D / (-\Delta f / v))$ frente a $c_{\text{copolímero}}$ para multicapas tipo $(\text{PDMAEMA}_{\text{Cu}}(x) + \text{PSS})_n$ con 20 capas construidas con polímeros de distinta densidad de carga.

Los resultados de las multicapas construidas con PDMAEMA_{Cu}(70) muestran una mayor contribución entrópica en su proceso de formación, debido a la liberación de contraiones, que el caso de las multicapas construidas con PDMAEMA_{Cu}(80). Estos resultados están de acuerdo con los mostrados en la Figura 5.39 para la razón de

compensación de las multicapas.

5.2.2.2.3 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de las multicapas tipo $(\text{PDMAEMA}_{\text{Cu}}(x)+\text{PSS})_n$ se evalúan de los datos obtenidos mediante la D-QCM que se muestran en la Figura 5.41 para el caso de las multicapas $(\text{PDMAEMA}_{\text{Cu}}(80)+\text{PSS})_n$ construidas a distintas concentraciones de polímero.

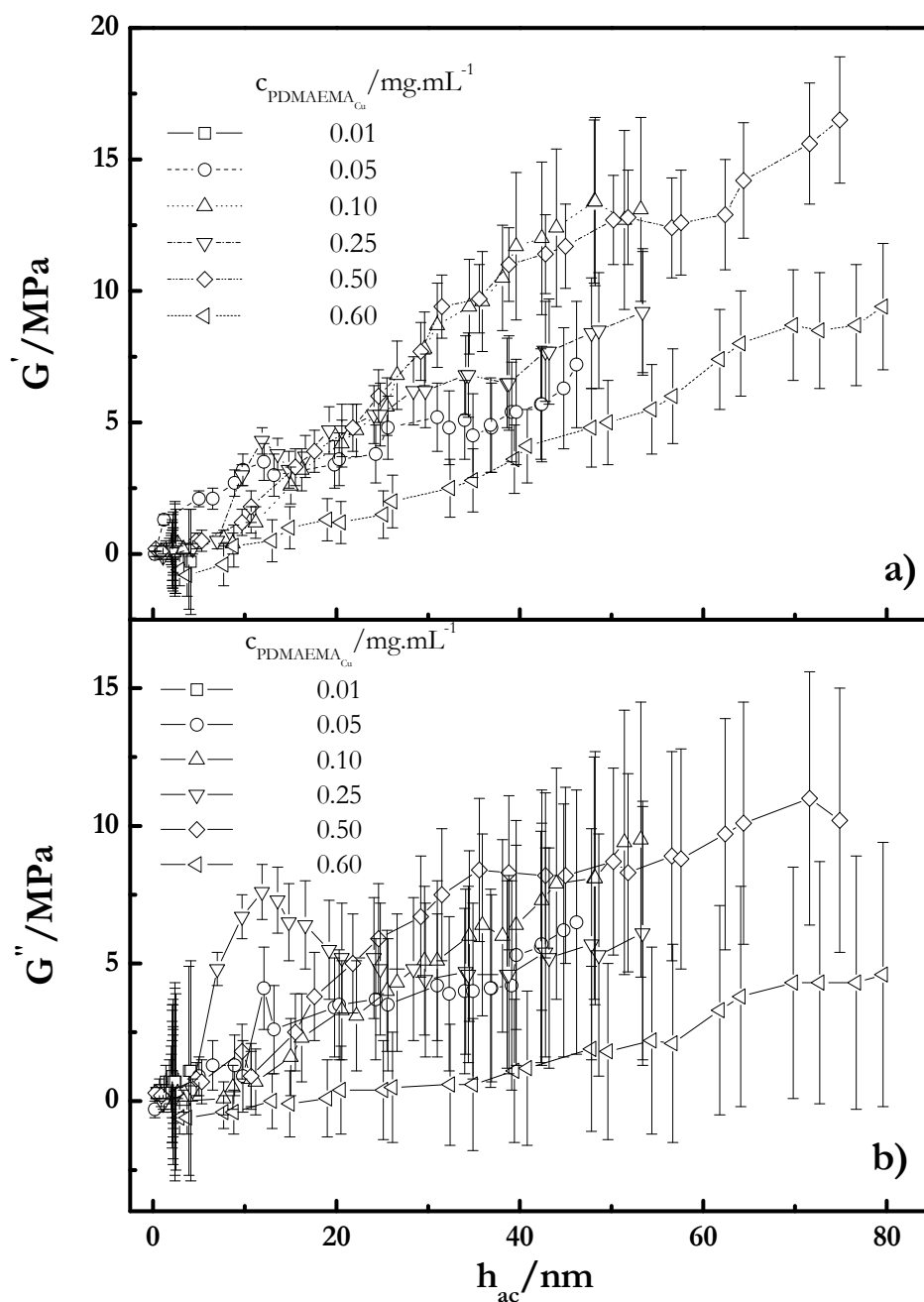


Figura 5.41 Propiedades mecánicas de multicapas de $(\text{PDMAEMA}_{\text{Cl}}(80)+\text{PSS})_n$ construidas a diferentes concentraciones de copolímero. a) G' frente a h_{ac} . b) G'' frente a h_{ac} .

Los valores de G' y G'' muestran, al igual que en todos los sistemas previamente estudiados, unos valores del orden de MPa, lo que implica que las multicapas presentan un comportamiento típico de polímeros altamente hidratados (zona *rubbery*). Para G' se observa una dependencia de su valor con el espesor de la multicapa, existiendo una mayor rigidez de la misma a medida que aumenta el espesor. Esto se debe a la densificación que aparece como consecuencia del crecimiento de la multicapa (descenso en el contenido en agua). Otro hecho destacable es la similitud entre los valores de G' y G'' lo que implica que las multicapas de este sistema son de naturaleza gel. En la Figura 5.42 se muestran los resultados correspondientes a las propiedades mecánicas de las multicapas tipo $(PDMAEMA_{Cu}(70)+PSS)_n$.

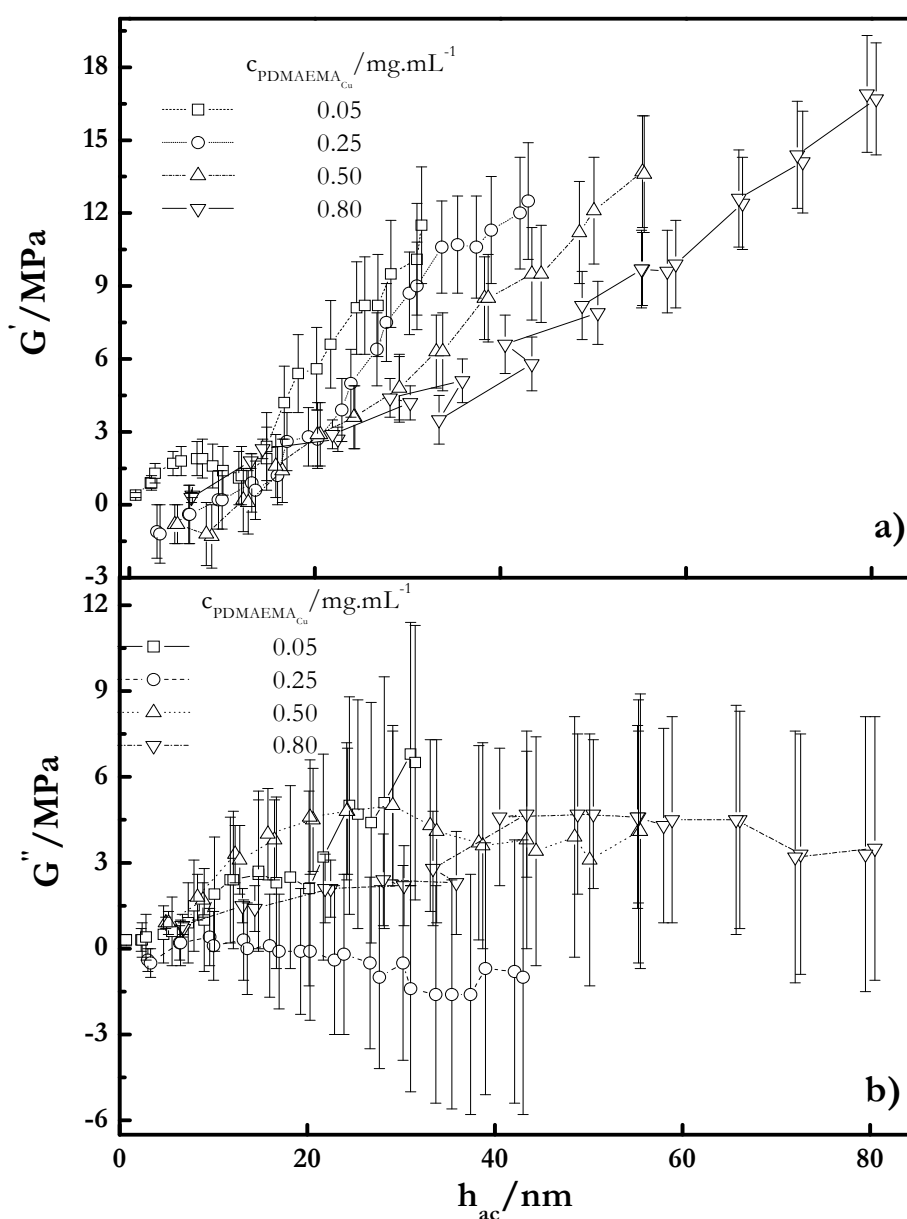


Figura 5.42 Propiedades mecánicas de multicapas de $(PDMAEMA_{Cu}(70)+PSS)_n$ construidas a diferentes concentraciones de copolímero. a) G' frente a h_{ac} . b) G'' frente a h_{ac} .

La tendencia general es la misma observada en las multicapas estudiadas previamente, aumentando la rigidez de la multicapa con la concentración de polímero. Sin embargo, en el caso de las multicapas tipo $(\text{PDMAEMA}_{\text{Cl}}(70)+\text{PSS})_n$ los valores de G'' son próximos a cero, para todas las multicapas, no pudiendo definirse éstas multicapas como un gel; este hecho está relacionado con el menor contenido en agua observado para estas multicapas. En la Figura 5.43 se muestran los resultados de G' y G'' para multicapas tipo $(\text{PDMAEMA}_{\text{Cu}}(x)+\text{PSS})_n$ con 10 bicapas, construidas a diferentes concentraciones de polímero.

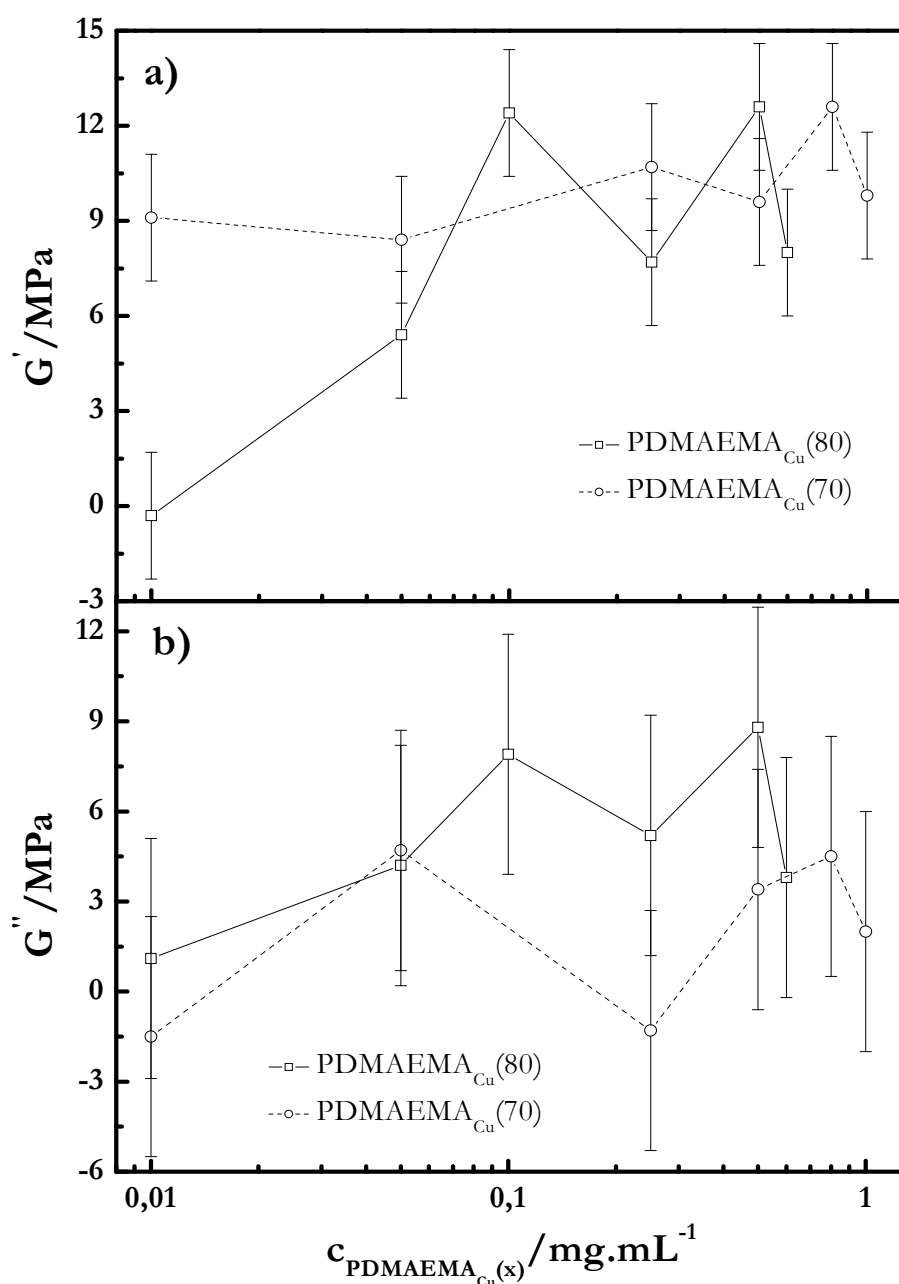


Figura 5.43 Propiedades mecánicas de multicapas tipo $(\text{PDMAEMA}_{\text{Cu}}(x)+\text{PSS})_{10}$ construidas con copolímeros de distinta densidad de carga empleando disoluciones de distinta concentración de copolímero. a) G' frente a $c_{\text{copolímero}}$. b) G'' frente a $c_{\text{copolímero}}$.

Se observan valores similares para G' y G'' , independientemente de la densidad de carga de las cadenas poliméricas empleadas. Sin embargo, G'' para las multicapas construidas con PDMAEMA_{Cu}(70) es algo más baja que para el caso de PDMAEMA_{Cu}(80), lo que concuerda con contenidos en agua inferiores de estas multicapas, mostrando un menor carácter gel las multicapas construidas con polímeros de menor densidad de carga.

5.2.2.2.4 Cinética de adsorción

En este estudio de la cinética de adsorción se exploró el efecto de la densidad de carga de los copolímeros utilizados y de su concentración, encontrándose que los tiempos característicos de adsorción son independientes del número de capa. La Figura 5.44 muestra los resultados correspondientes a la adsorción de los distintos PDMAEMA_{Cu}(x) en las multicapas construidas a diferentes concentraciones de dichos copolímeros. Se observa que los tiempos de relajación tienden a disminuir a medida que aumenta la concentración para ambas densidades de carga, esto es consecuencia de que el proceso de reorganización se ve facilitado por la mayor cantidad de material preadsorbido.

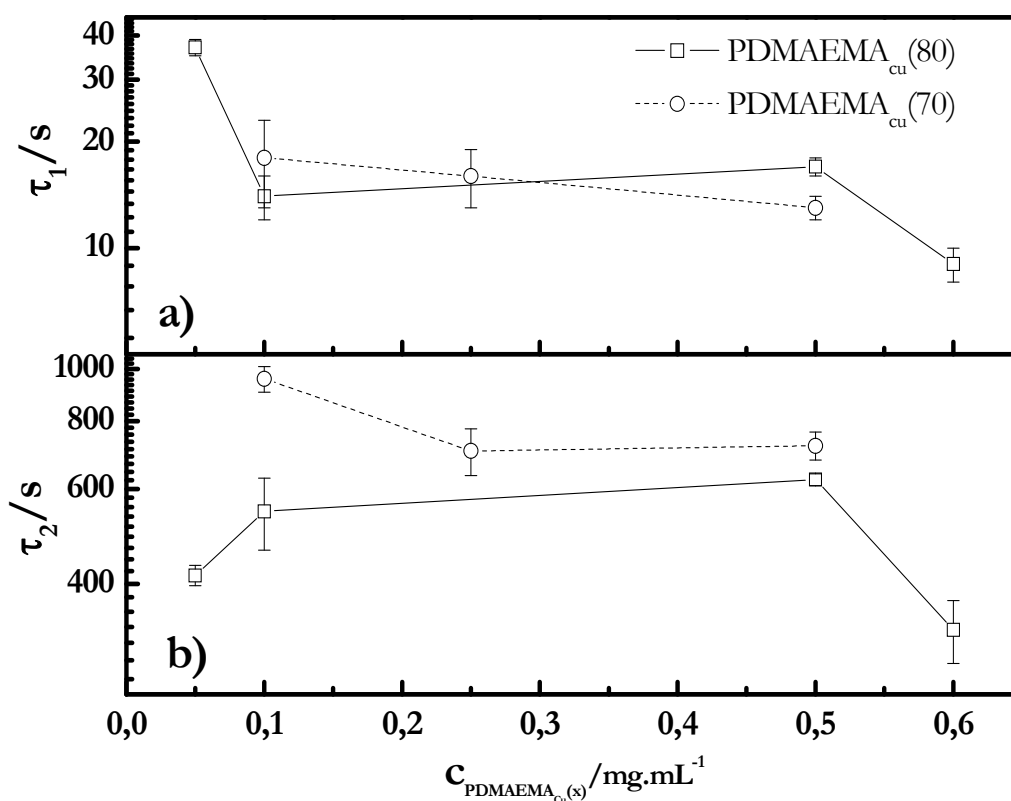


Figura 5.45 Tiempos de adsorción correspondientes a las capas de PDMAEMA_{Cu}(x) de distinta densidad, cada punto corresponde a una concentración para multicapas (PDMAEMA_{Cu}(x)+PSS)_n. a) τ_1 y b) τ_2 . Leyenda: □ x=80. ○ x=70.

El aumento de densidad de carga de las cadenas poliméricas provoca un disminución de los tiempos de adsorción, lo que parece indicar la existencia de una contribución electrostática. A mayor densidad de carga las cadenas están más extendidas y por ello es posible que la adsorción se produzca más rápido, puesto que la superficie es más accesible.

5.2.2.3 Efecto de la cuaternización de los polímeros tipo PDMAEMA en la construcción de multicapas.

Esta parte del capítulo se va a centrar en el estudio del efecto del grado de cuaternización de las cadenas en la adsorción.

5.2.2.3.1 Crecimiento y contenido en agua de las multicapas.

La Figura 5.45 muestra la comparación del espesor de las multicapas en función del grado de cuaternización y de la concentración.

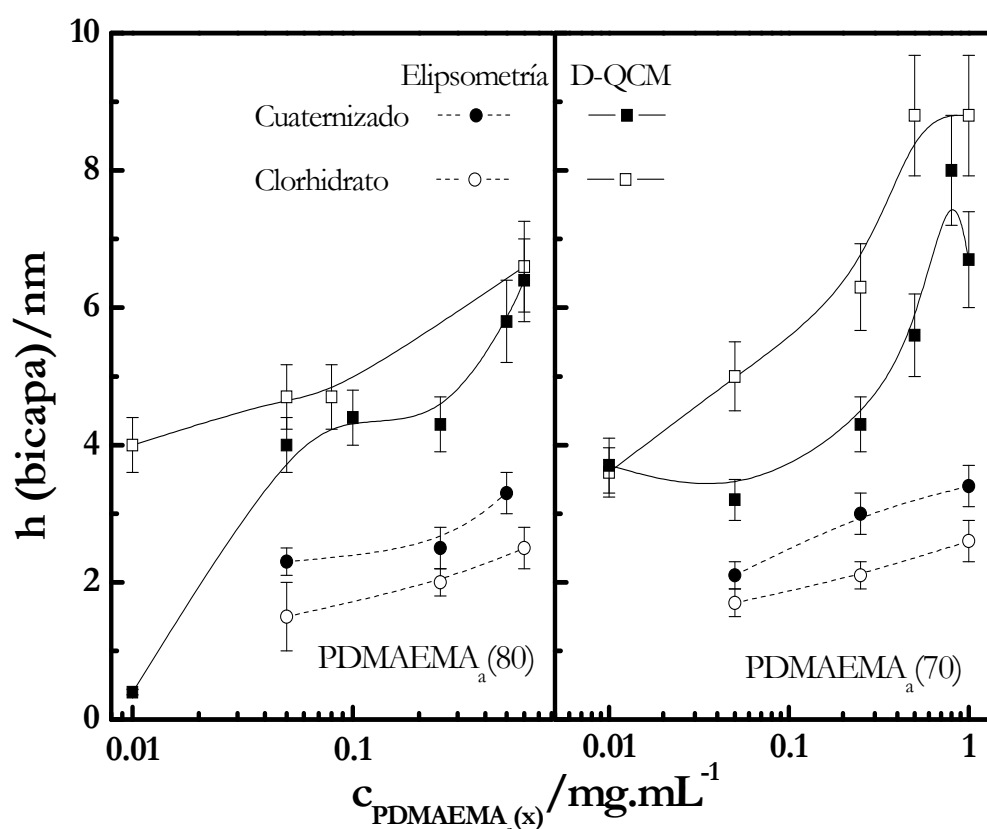


Figura 5.45 Isothermas de adsorción, h_{bicapa} (obtenido por D-QCM y elipsometría) frente a la concentración de $PDMAEMA_a(x)$, para multicapas construidas con formas clorhidratadas y cuaternizadas de diferente densidad de carga.

Las isothermas de adsorción dependen del grado de cuaternización de los polímeros empleados, poniéndose de manifiesto un distinto grado de hidratación en las multicapas en función del grado de cuaternización de los polímeros. Si se considera que el espesor

“verdadero” es el obtenido por elipsometría se observa que el incremento en el grado de cuaternización, junto al cambio de tipo de contraíón, provoca un aumento en la cantidad de material depositado en la película. Esto permite pensar que las multicapas tipo $(\text{PDMAEMA}_a(x)+\text{PSS})_n$ se forman básicamente por la interacción electrostática de las cadenas, siendo mínimo el efecto de las interacciones secundarias. Por otro lado el efecto del cambio de contraíón conduce también al aumento del espesor de la multicapa en concordancia con lo esperado según la serie de Hofmeister.^{34, 35} En la Figura 5.46 se muestran los resultados para el contenido en agua de la multicapa en copolímeros de distinto grado de cuaternización adsorbidos a distintas concentraciones.

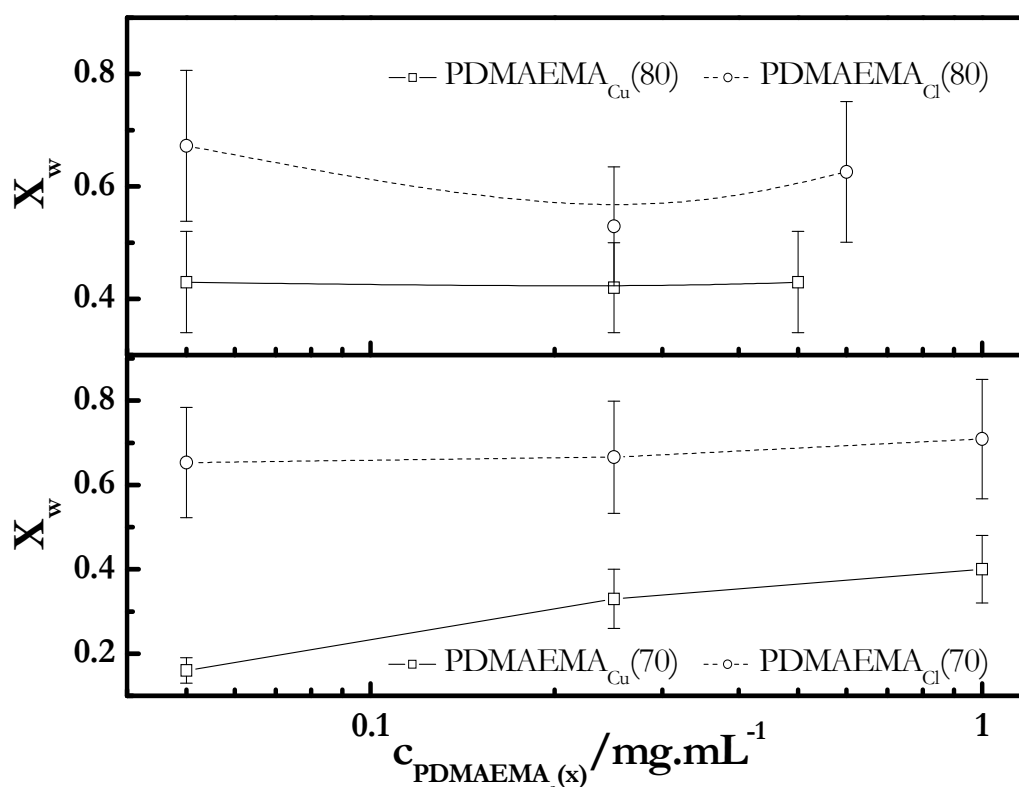


Figura 5.46 Contenido en agua de multicapas $(\text{PDMAEMA}_a(x)+\text{PSS})_n$ con 10 bicapas construidas con copolímeros de distinta cuaternización.

La tendencia general observada para los dos densidades de carga estudiadas es que hay un mayor contenido en agua para el caso de las formas clorhidratadas que en las formas cuaternizadas. Esto puede deberse a la formación de estructura con mayor grado de complejación y entremezclado de las capas en el caso de la construcción de multicapas con los copolímeros cuaternizados. Otra consecuencia de este hecho son los efectos impar-par que se observan en el crecimiento de las multicapas como consecuencia de la pérdida de material en la formación de las películas con copolímeros cuaternizados, tal como se observó en los estudios realizados con la D-QCM (ver Figura 5.30).

5.2.2.3.2 Compensación de carga

El grado de cuaternización de los copolímeros tiene influencia en el tipo de compensación de carga definido por el factor de compensación, R_C , los resultados se muestran en la Figura 5.47.

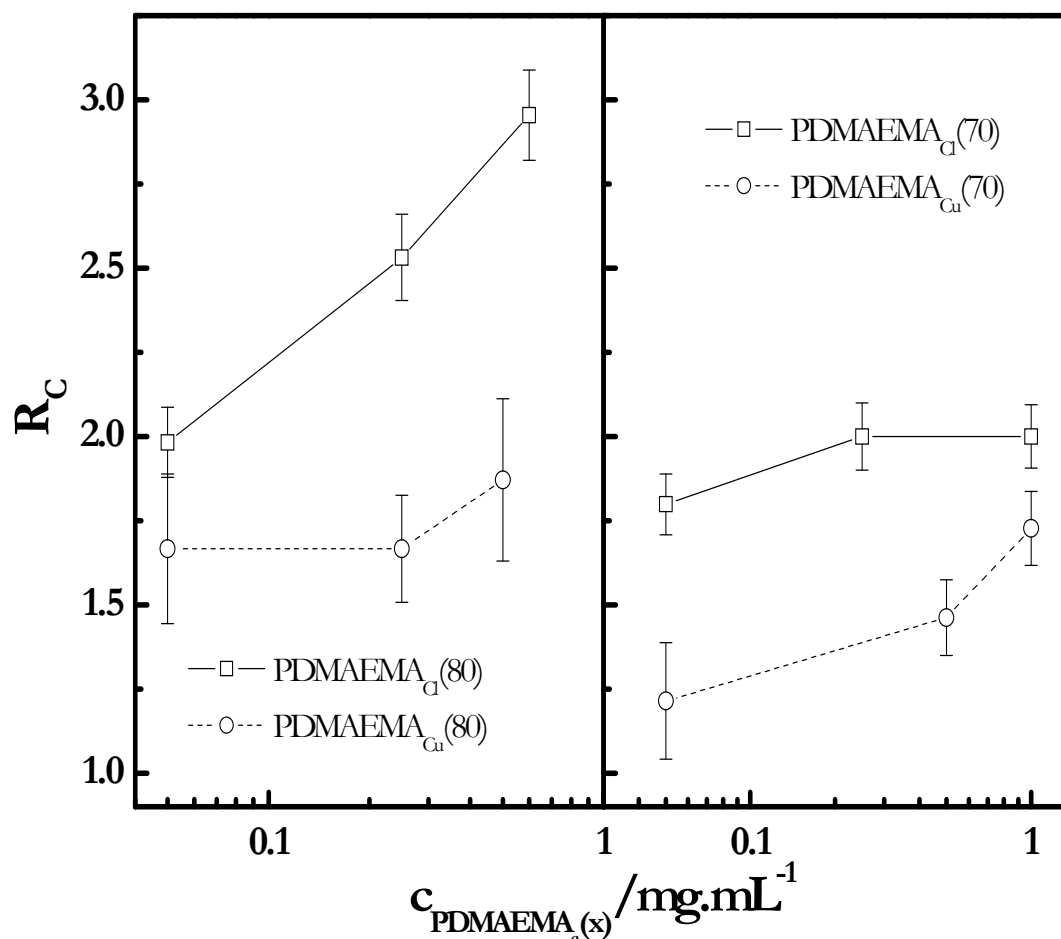


Figura 5.47 Factor de compensación para multicapas $(PDMAEMA_a(x)+PSS)_n$ construidas con copolímeros de distinta cuaternización.

Independientemente del grado de cuaternización de los copolímeros, se ha observado la existencia de compensación extrínseca en las multicapas. Sin embargo, el grado de compensación extrínseca depende del grado de cuaternización de las multicapas, observándose un mayor efecto para aquellas multicapas construidas con copolímeros en formas clorhidratadas. Este hecho se explica por el mayor ovillamiento que existe en los copolímeros de menor densidad de carga real, lo que hace que para que se produzca la compensación de carga se precise una mayor concentración de contraiones en la película.^{2, 33} Por otro lado, los resultados muestran que en el caso de los copolímeros cuaternizados existe menor grado de compensación extrínseca, pudiéndose explicar por la menor tendencia que tienen los contraiones yoduro a unirse a las cadenas poliméricas.³⁴⁻³⁶

5.2.2.3.3 Propiedades mecánicas

La Figura 5.48 muestra los resultados de G' y G'' obtenidos para diversas multicapas de 20 capas construidas con copolímeros de diferente grado de cuaternización. Las propiedades mecánicas de las multicapas construidas con copolímeros de distinto grado de cuaternización parecen no mostrar dependencia con la cuaternización de los mismos.

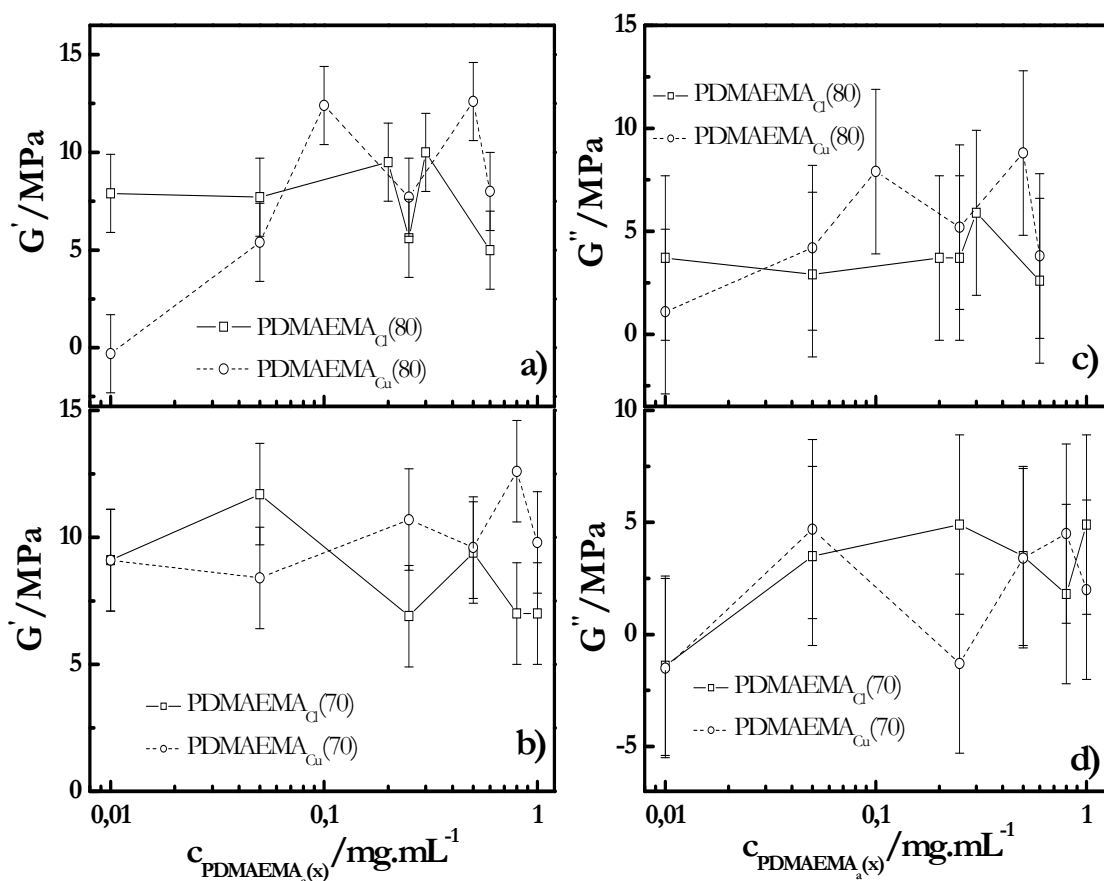


Figura 5.48 Propiedades mecánicas de multicapas tipo $(\text{PDMAEMA}_a(x)+\text{PSS})_{10}$ construidas con copolímeros de distinta densidad de carga empleando disoluciones de distinta concentración de copolímero y distinta cuaternización. a) G' frente a $c_{\text{copolímero}}$ para $x=80$. b) G' frente a $c_{\text{copolímero}}$ para $x=70$. c) G'' frente a $c_{\text{copolímero}}$ para $x=80$. d) G'' frente a $c_{\text{copolímero}}$ para $x=70$.

5.2.2.3.4 Cinética de adsorción

La Figura 5.49 muestra los resultados correspondientes a las cinéticas de adsorción para las capas de copolímeros modeladas según el modelo tipo Avrami descrito para la adsorción de capas de polielectrolitos.²⁰⁻²² Los resultados obtenidos no dependen del grado de cuaternización de las cadenas poliméricas, siendo el peso molecular de las cadenas masa de las cadenas el factor que domina la adsorción.

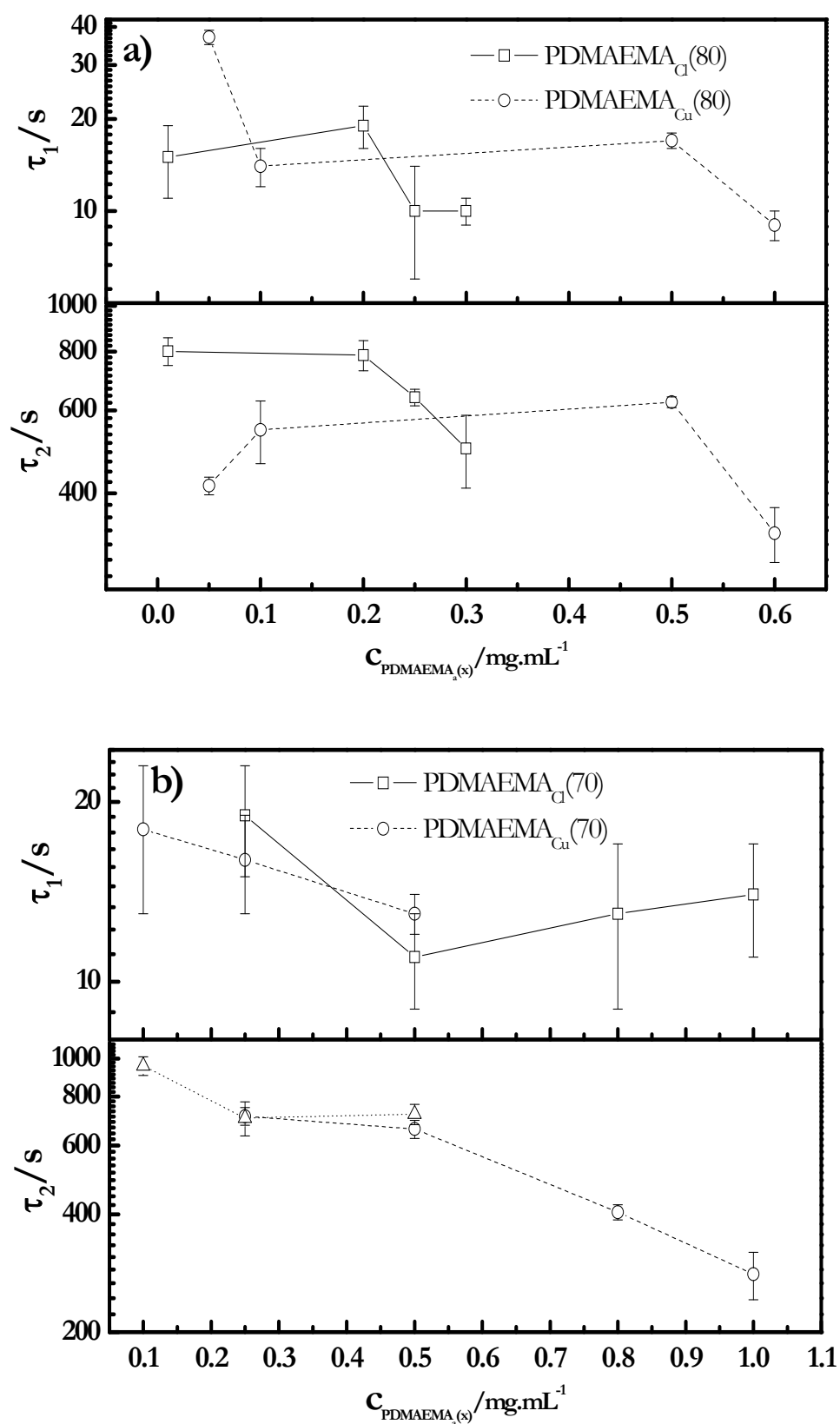


Figura 5.49 Comparativa de las cinéticas de adsorción de capas de copolímero para multicapas tipo $(PDMAEMA_a(x)+PSS)_n$ construidas con copolímeros de distinta densidad de carga empleando disoluciones de distinta concentración de copolímero y distinta cuaternización. a) PDMAEMA_a(80). b) PDMAEMA_a(70).

5.3 CONCLUSIONES

Las conclusiones más relevantes del presente Capítulo dedicado al estudio de la construcción y propiedades de multicapas de polielectrolitos se podrían resumir en lo siguiente.

- Existe una clara dependencia de la naturaleza química de los polímeros empleados en el proceso de crecimiento de las multicapas, pudiéndose distinguir dos tipos de crecimiento, es decir, existen dos tipos de relaciones entre el espesor de la película y el número de capas, el primer tipo de crecimiento es lineal siendo el observado en las multicapas tipo $(PAH+PSS)_n$ y $(PDMAEMA_a(x)+PSS)_n$, el otro tipo de crecimiento implica una relación no lineal entre el espesor y el número de capas, siendo lo que generalmente se conoce como crecimiento exponencial, este tipo de crecimiento es el de las multicapas tipo $(PDADMAC+PSS)_n$.
- Existe una alta dependencia de las condiciones de ensamblaje en el espesor de las películas depositadas, los aumentos de concentración de polímero en disolución aumentan la cantidad de material adsorbida, este efecto es análogo a la reducción de la densidad de carga de los polímeros.
- La densidad de carga y el grado de cuaternización de las cadenas poliméricas presenta influencia sobre el contenido en agua de las multicapas y el grado de compensación que se presenta para todos los sistemas como extrínseco.
- Las películas depositadas lo hacen en una forma altamente hidratadas, teniendo una naturaleza tipo gel con valores de $G' \sim G''$.
- Los procesos de adsorción de las películas muestran un carácter bimodal con una primera etapa rápida relacionada con la aproximación de las cadenas a la superficie y una segunda etapa lenta de reorganización. Estos procesos pueden mostrar variación con el número de capas, estando ligado al tipo de mecanismo que se produce en el crecimiento de las multicapas.

BIBLIOGRAFÍA

1. Saarinen, T.; Österberg, M.; Laine, J., Adsorption of polyelectrolyte multilayers and complexes on silica and cellulose surfaces studied by QCM-D. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2008**, 330, 134-142.
2. Steitz, R.; Jaeger, W.; Von Klitzing, R., Influence of charge density and ionic strength on the multilayer formation of strong polyelectrolytes. *Langmuir* **2001**, 17, 4471-4474.
3. Schoeler, B.; Kumaraswamy, G.; Caruso, F., Investigation of the influence of polyelectrolyte charge density on the growth of multilayer thin films prepared by the layer-by-layer technique. *Macromolecules* **2002**, 35, 889-897.
4. Rojas, O. J.; Ernstsson, M.; Neuman, R. D.; Claesson, P. M., Effect of polyelectrolyte charge density on the adsorption and desorption behavior on mica. *Langmuir* **2002**, 18, 1604-1612.
5. Poptoshev, E.; Claesson, P. M., Weakly charged polyelectrolyte adsorption to glass and cellulose studied by Surface Force Technique. *Langmuir* **2002**, 18, 1184-1189.
6. Schoeler, B.; Poptoshev, E.; Caruso, F., Growth of multilayer films of fixed and variable charge density polyelectrolytes: Effect of mutual charge and secondary interactions. *Macromolecules* **2003**, 36, 5258-5264.
7. Glinel, K.; Moussa, A.; Jonas, A. M.; Laschewsky, A., Influence of polyelectrolyte charge density on the formation of multilayers of strong polyelectrolytes at low ionic strength. *Langmuir* **2002**, 18, 1408-1412.
8. Hoogeveen, N. G.; Cohen Stuart, M. A.; Fleer, G. J.; Bohmer, M. R., Formation and stability of multilayers of polyelectrolytes. *Langmuir* **1996**, 12, 3675-3681.
9. Kharlampieva, E.; Sukhishvili, S. A., Competition of hydrogen-bonding and electrostatic interactions within hybrid polymer multilayers. *Langmuir* **2004**, 20, 10712-10717.
10. Hammond, P. T., Recent explorations in electrostatic multilayer thin film assembly. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2000**, 4, 430-442.
11. Stockton, W. B.; Rubner, M. F., Molecular-level processing of conjugated polymers 4: Layer-by-layer manipulation of polyaniline via hydrogen-bonding interactions. *Macromolecules* **1997**, 30, 2717-2725.
12. Sukhishvili, S. A.; Granick, S., Layered, erasable polymer multilayers formed by hydrogen-bonded sequential self-assembly. *Macromolecules* **2002**, 35, 301-310.
13. Raposo, M.; Oliveira, O. N., Energies of adsorption of poly(o-methoxyaniline) layer-by-layer films. *Langmuir* **2000**, 16, 2839-2844.
14. San Miguel, V.; Limer, A.J.; Haddleton, D.M.; Catalina, F.; Peinado, C., Biodegradable and thermoresponsive micelles of triblock copolymers based on 2-(N,N-dimethylamino)ethyl methacrylate and ϵ -caprolactone for controlled drug delivery. *European Polymer Journal* **2008**, 44, 3853-3863.
15. Lavallo, P.; Gergely, C.; Cuisinier, F. J. G.; Decher, G.; Schaaf, P.; Voegel, J. C.; Picart, C., Comparison of the structure of polyelectrolyte multilayer films exhibiting a linear and an exponential growth regime: An in situ atomic force microscopy study. *Macromolecules* **2002**, 35, 4458-4465.
16. Caruso, F.; Lichtenfeld, H.; Donath, E.; Mohwald, H., Investigation of electrostatic interactions in polyelectrolyte multilayer films: Binding of anionic fluorescent probes to layers assembled onto colloids. *Macromolecules* **1999**, 32, 2317-2328.

17. Holmberg, K.; Jönsson, B.; Kronberg, B.; Lindman, B., *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. John Wiley & Sons: Chichester, 2002.
18. Fleer, G. J.; Cohen Stuart, M. A.; Scheutjens, J. M. H. M.; Cosgrove, T.; Vicent, B., *Polymer at Interfaces*. Chapman&Hall: Cambridge, 1993.
19. Larsson, R. G., *The Structure and Rheology of Complex Fluids*. Oxford University Press: Oxford, 1999.
20. Chiang, C.-Y.; Starov, V. M.; Lloyd, D. R., Crystallization kinetics of a polymer-solvent system. 1. Derivation of model-equations *Colloid Journal (Russian Academy of Sciences, English Translation)* **1995**, 57, 715-724.
21. Chiang, C.-Y.; Starov, V. M.; Hall, M. S.; Lloyd, D. R., Crystallization kinetics of polymer-solvent systems .2. Experimental verification of the model *Colloid Journal (Russian Academy of Sciences, English Translation)* **1997**, 59, 236-247.
22. Raposo, M.; Pontes, R. S.; Mattoso, L. H. C.; Oliveira, O. N., Kinetics of adsorption of poly(o-methoxyaniline) self-assembled films *Macromolecules* **1997**, 30, 6095-6101.
23. McAloney, R. A.; Sinyor, M.; Dudnik, V.; Goh, M. C., Atomic Force Microscopy studies of salt effects on polyelectrolyte multilayer film morphology. *Langmuir* **2001**, 17, 6655-6663.
24. Janshoff, A.; Galla, H. J.; Steinem, C., Piezoelectric mass-sensing devices as biosensors: An alternative to optical biosensors? *Angewandte Chemie International Edition* **2000**, 39, 4004-4008.
25. Azzam, R. M. A.; Bashara, N. M., *Ellipsometry and polarized light*. Elsevier: Amsterdam, 1987.
26. Tompkins, H. G., *A User's Guide to Ellipsometry*. Academic Press Inc.: Amsterdam, 1993.
27. Halthur, T. J.; Elofsson, U. M., Multilayers of Charged Polypeptides As Studied by in Situ Ellipsometry and Quartz Crystal Microbalance with Dissipation. *Langmuir* **2004**, 20, 1739-1745.
28. Caruso, F.; Donath, E.; Möhwald, H., Influence of polyelectrolyte multilayer coatings on Förster resonance energy transfer between 6-Carboxyfluorescein and Rhodamine B-labeled particles in aqueous solution. *Journal of Physical Chemistry B* **1998**, 102, 2011-2016.
30. Joanny, J. F., Polyelectrolyte adsorption and charge inversion. *The European Physical Journal B* **1999**, 9, 117-122.
31. De Feijter, J. A.; Benjamins, J.; Veer, F. A., Ellipsometry as a tool to study the adsorption behavior of synthetic and biopolymers at the air-water interface. *Biopolymers* **1978**, 17, 1759-1772.
32. Höök, F.; Rodahl, M.; Brzezinski, P.; Kasemo, B., Energy dissipation kinetics for protein and antibody-antigen adsorption under shear oscillation on a quartz crystal microbalance. *Langmuir* **1998**, 14, 729-734.
33. Gurak, E.; Dupont-Gillain, C.; Booth, J.; Roberts, C. J.; Rouxhet, P. G., Resolution of the vertical and horizontal heterogeneity of adsorbed collagen layers by combination of QCM-D and AFM. *Langmuir* **2005**, 21, 10684-10692.
34. Von Klitzing, R.; Kolaric, B.; Jaeger, W.; Brandt, A., Structuring of poly(DADMAC) chains in aqueous media: a comparison between bulk and free-standing film measurements. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2002**, 4, 1907-1914.
35. Salomaki, M.; Kankare, J., Specific anion effect in swelling of polyelectrolyte multilayers. *Macromolecules* **2008**, 41, 4423-4428.

36. Salomaki, M.; Tervasmaki, P.; Areva, S.; Kankare, J., The Hofmeister anion effect and the growth of polyelectrolyte multilayers. *Langmuir* **2004**, 20, 3679-3683.
37. Salomaki, M.; Laiho, T.; Kankare, J., Counteranion-controlled properties of polyelectrolyte multilayers. *Macromolecules* **2004**, 37, 9585-9590.

6

CONSTRUCCIÓN DE MULTICAPAS ENTRE UN BIOPOLÍMERO Y UN POLÍMERO SINTÉTICO: EFECTO DEL pH

La sustitución de polímeros sintéticos por biopolímeros en la fabricación de multicapas, fabricadas por el método LbL, expande las posibilidades de este tipo de materiales evitando problemas ambientales y de toxicidad. En particular, cuando se pretendan utilizar estos recubrimientos en situaciones en las que exista interacción del material con tejidos vivos, es completamente necesario la utilización de polímeros biocompatibles. Dentro de los posibles biopolímeros, potencialmente utilizables en la construcción de multicapas, existe una amplia variedad de ejemplos entre los que cabe destacar péptidos, proteínas, ácidos nucleicos, polisacáridos, etc.¹⁻³

Dentro de la amplia variedad de biomacromoléculas empleadas en la fabricación de multicapas que puedan funcionar como biodispositivos, siendo las que han mostrado una mayor versatilidad para este empleo los polisacáridos del tipo ácido hialurónico, alginato, quitosano o heparina, estos polímeros aparecen en la naturaleza en multitud de materiales

organizados, a nivel nanométrico (componentes de la matriz extracelular y del glicocáliz de muchos órganos y tejidos), lo que ha llevado a que estos polímeros altamente hidratados, biocompatibles y no tóxicos, se hayan empleado en aplicaciones prometedoras, como puede ser el caso de la ingeniería de tejidos,⁴ y en general en aplicaciones biomédicas.⁵

Estos materiales han sido utilizados, con la técnica de ensamblaje capa a capa, para fabricar recubrimientos estables, pero su uso fundamental ha sido la fabricación de estructuras degradables.⁶ La mayor parte de los estudios realizados con este tipo de materiales se han dedicado a la fabricación de multicapas con funcionalidad de adhesión celular.⁷⁻¹¹

Uno de los aminopolisacáridos, más ampliamente utilizado, ha sido el quitosano debido a la capacidad que presenta como *conector de longitudes de escala* como ilustra la Figura 6.1.¹² El quitosano puede enlazar a lo largo de su cadena (10^1 - 10^3 nm) distintos nanoobjetos (10^0 - 10^1 nm). Por otro lado, es posible trabajar con el quitosano en longitudes de escala mayores, dada su capacidad de autoorganizarse produciendo por ejemplo geles.

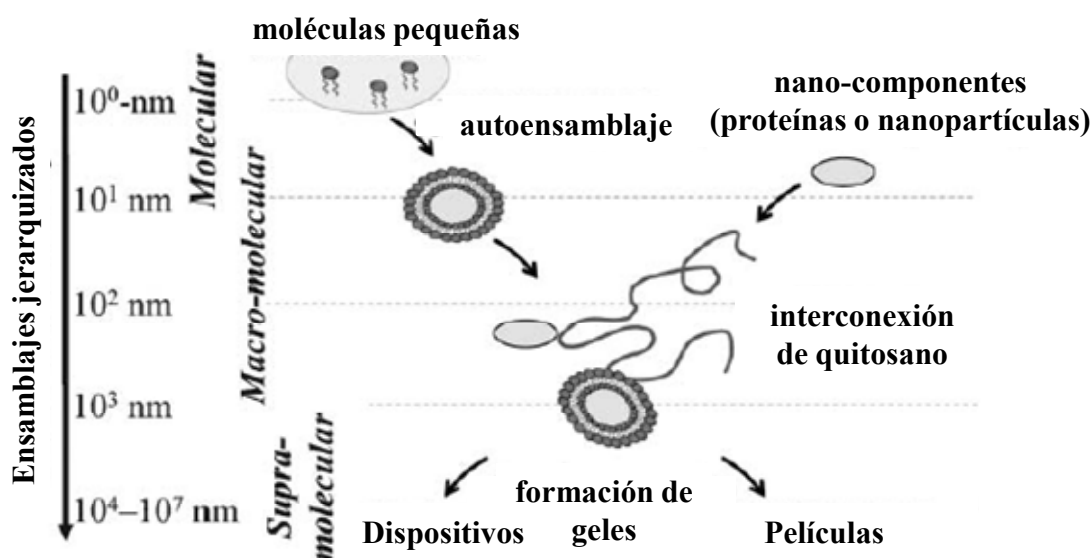


Figura 6.1 Quitosano como *conector de longitudes de escala* en ensamblajes jerarquizados. Adaptado de la referencia 12.

En ingeniería de tejidos el quitosano ha sido utilizado por su habilidad de fabricar *andamios* con canales interconectados, ideales para el crecimiento celular, facilitando la adhesión, actuando como guías de la migración de células, y promoviendo el desarrollo de estructuras más complejas. Otra posible aplicación se basa en la formación de geles, sensibles al pH, que pueden actuar como vehículos inyectables, para la liberación controlada de fármacos en el organismo. Otras importantes aplicaciones del quitosano se deben a su habilidad para interconectar componentes y dispositivos electrónicos. Dentro de

estas aplicaciones el desarrollo de los ensamblajes en forma de multicapas presenta un gran interés.⁴

El presente capítulo contiene un estudio de la fabricación de multicapas, con posibles aplicaciones como recubrimientos biocompatibles, combinando ácido poliacrílico, PAA, y quitosano, CHI, y realizando el ensamblaje en diferentes condiciones de pH. La variación de pH provoca cambios en el grado de ionización de los polímeros utilizados, lo que da lugar a variaciones conformacionales de las cadenas poliméricas (diferente apantallamiento de las interacciones entre bloques cargados). El objetivo de este capítulo es analizar cómo los cambios en las condiciones de ensamblaje afectan al crecimiento de las multicapas, contenido en agua, propiedades mecánicas y cinética de adsorción.

6.1. MATERIALES Y MÉTODOS

En el presente capítulo se han utilizado tres polímeros distintos para la construcción de las multicapas. En primer lugar se ha utilizado un polímero, previamente usado en el estudio de la adsorción sobre superficies modelo (Capítulo 3) como es la Poli(etilenimina), PEI, este polímero es de naturaleza catiónica y se ha empleado en todos los ensamblajes como primera capa sobre la que iniciar la adsorción de las sucesivas capas. Su utilización se basa en el hecho de que genera capas con una densidad de carga superficial homogénea,¹³ que son el sustrato ideal para la formación de la multicapa. Para los experimentos aquí realizados, se ha utilizado PEI de cadena altamente ramificada con un peso molecular de 275 kDa, este polímero fue suministrado por Sigma-Aldrich (Alemania) y la fórmula molecular se muestra en la Figura 6.2.

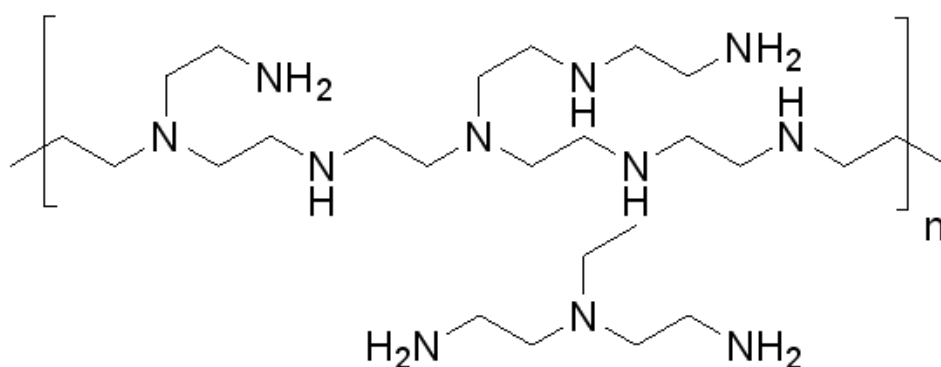


Figura 6.2 Fórmula molecular de la Poli(etilenimina) altamente ramificada.

En cuanto a los polímeros empleados en la construcción de las multicapas, se ha utilizado ácido poliacrílico (450 kDa), suministrado por Sigma-Aldrich (Alemania); la fórmula molecular del PAA se muestra en la Figura 6.3. Este polímero actúa como polianión en el ensamblaje, siendo por tanto la capa que se deposita sobre el recubrimiento

de PEI, que ejerce de capa precursora del ensamblaje. El ácido poliacrílico es uno de los polielectrolitos considerados clásicamente como débiles, presentando sus grupos ionizables un $pK_a \sim 4.8$.¹⁴

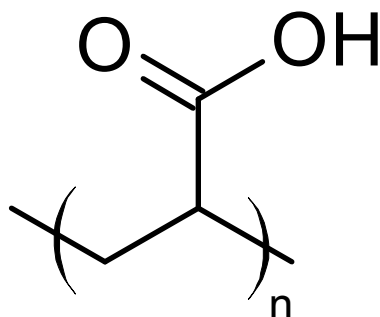


Figura 6.3 Fórmula molecular del Ácido poliacrílico.

En el caso del poliacido acrílico para $pH < pK_a$ el grado de ionización es muy bajo y su comportamiento es el de un polímero neutro relativamente flexible. Sin embargo, para $pH > pK_a$ el grado de ionización es elevado y las interacciones electrostáticas dan lugar a que la cadena adopte una conformación estirada.¹⁴

Como policación se ha utilizado el quitosano, con una masa molecular M_w entre 80 y 160 kDa (Bajo Peso Molecular), y con un grado de acetilación del 85%, este polímero también ha sido suministrado por Sigma-Aldrich (Alemania). La fórmula molecular del CHI se muestra en la Figura 6.4.

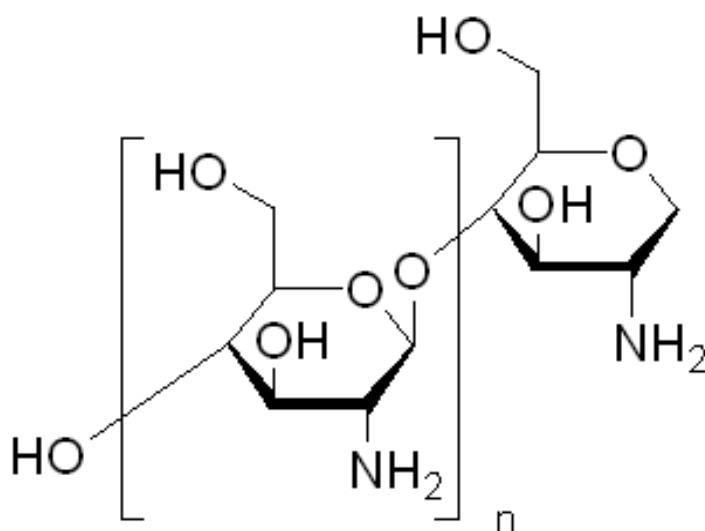


Figura 6.4 Fórmula molecular del Quitosano.

El quitosano (2-acetamido-2-deoxi- β -D-glucosa) es un derivado de la quitina, en el que se modifica uno de los grupos acetilo. Consistiendo en un copolímero lineal de glucosamina y N-acetilglucosamina, que presenta un grupo amino y dos hidroxilos en cada

anillo de glucosa. El quitosano también puede considerarse un polielectrolito débil con un $pK_a \sim 6.5$, siendo soluble en agua cuando $pH \leq pK_a$.¹⁵

Las disoluciones empleadas para la construcción de las multicapas tipo [PEI (PAA_{pH=x}+CHI_{pH=y})_n], fueron para el caso del PEI de una concentración de 1 mg·mL⁻¹, en agua, mientras que para el caso del PAA y del CHI se emplearon disoluciones acuosas de 2 mg·mL⁻¹, ajustándose su pH mediante Ácido Acético Glacial (Pureza~99%, Sigma-Aldrich) o NaOH diluida (Sigma-Aldrich) hasta obtener el pH deseado. Las disoluciones de PAA y CHI fueron preparadas por agitación durante 24 horas.

La combinación de condiciones de pH de ensamblaje, utilizadas para las distintas multicapas se muestran en la Tabla VI.1; entre la adsorción de cada capa el lavado se realizó con agua Milli-Q en todos los casos.

Tabla VI.1 Condiciones de pH de ensamblaje utilizados en la construcción de multicapas tipo PEI (PAA_{pH=x}+CHI_{pH=y})_n

Muestra	pH _{PAA}	pH _{CHI}	Nomenclatura
Multicapa 1	2.7	5	PEI (PAA _{pH=2.7} +CHI _{pH=5}) _{3.5}
Multicapa 2	5	5	PEI (PAA _{pH=5} +CHI _{pH=5}) ₁₀
Multicapa 3	7	6.5	PEI (PAA _{pH=7} +CHI _{pH=6.5}) ₁₀
Multicapa 4	7	5	PEI (PAA _{pH=7} +CHI _{pH=5}) _{3.5}

Las condiciones escogidas para el ensamblaje fueron consecuencia de problemas experimentales con las disoluciones de quitosano, a bajo pH aparecen fenómenos de hidrólisis de dicho polímero y a pH superior a 7 precipita en disolución, por lo que las condiciones empleadas han sido próximas a pH neutro, lo que presenta interés de cara a las posibles aplicaciones biotecnológicas de estos sistemas. La elección de pH para el PAA se hizo buscando evaluar el ensamblaje de este polímero con diversos grados de ionización.

Como sustrato para el ensamblaje de las multicapas, de cara a realizar estudios de inversión de carga mediante medidas de Potencial ζ , se utilizaron partículas de SiO₂ (Sigma-Aldrich) con un diámetro de 1 μ m.

6.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.2.1 Crecimiento de las Multicapas

Independientemente de las condiciones empleadas para el ensamblaje de las multicapas se ha observado la formación de éstas; en la Figura 6.5 y en la Figura 6.6 se muestra el proceso de crecimiento en forma de la variación de los datos, obtenidos en los

experimentos realizados con D-QCM (Figura 6.5) y elipsometría (Figura 6.6), con el tiempo, para diferentes capas.

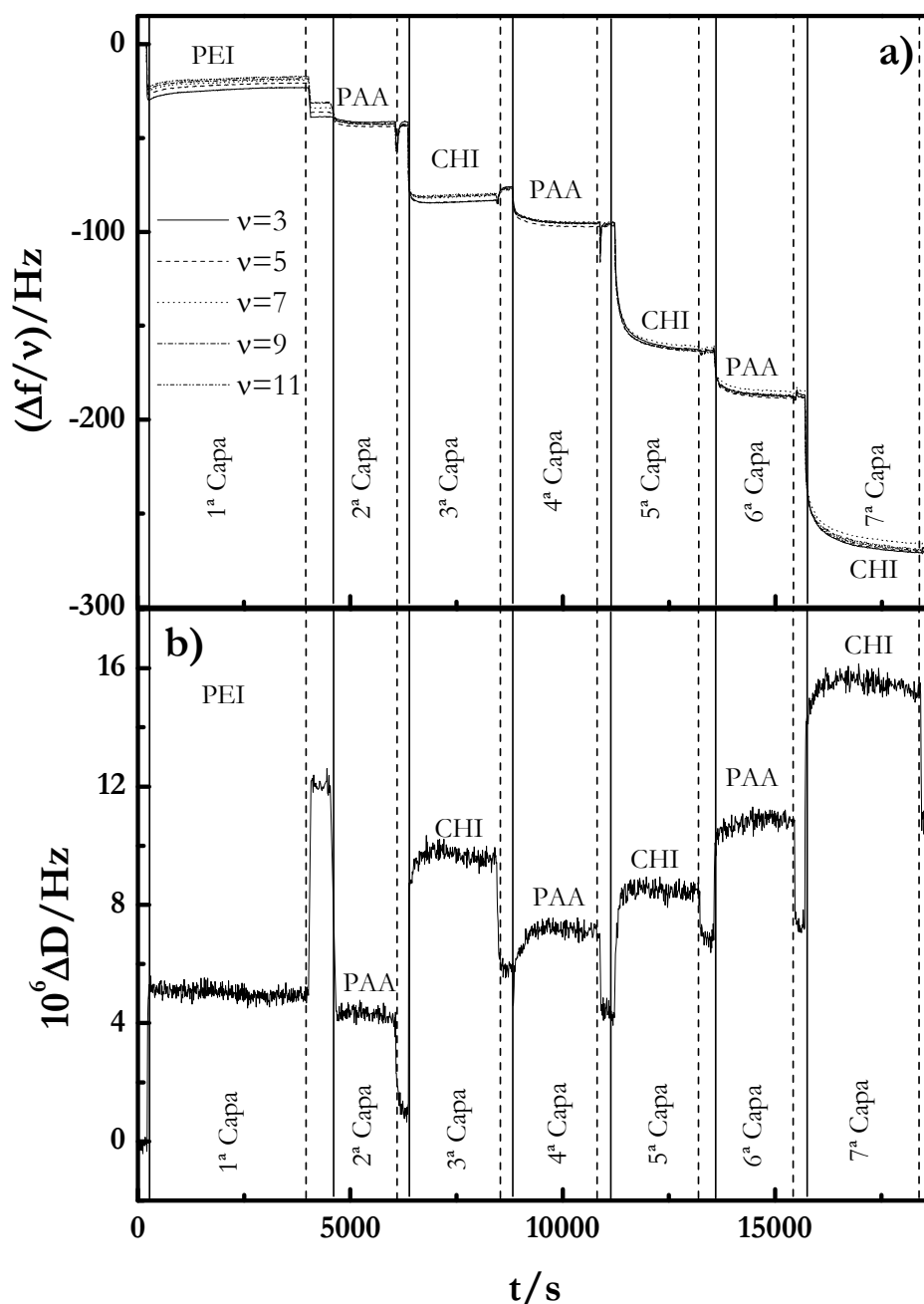


Figura 6.5 Secuencia de experimento de adsorción, ejemplo de 7 primeras capas de una multicapa PEI(PAA+CHI)_n construidas a pH=5 tanto para PAA como para CHI: a) Variación temporal de la variación de frecuencia normalizada por el número de armónico, $\Delta f/\nu$ (se muestra $\nu=3, 5, 7, 9$ y 11). b) Variación temporal del factor de disipación, ΔD , con el tiempo para el tercer armónico. En ambas gráficas: — inyección de polímero y --- proceso de lavado.

La Figura 6.5.a muestra que la adsorción alternada de PAA y CHI provoca el crecimiento de la multicapa, y en las condiciones que se muestran en la figura la película depositada presenta un comportamiento de película rígida, debido al solapamiento

observable entre los diferentes armónicos. Además, los resultados experimentales ponen de manifiesto, al igual que en otros sistemas estudiados en los capítulos previos, el carácter irreversible de la adsorción de las sucesivas capas. Las fluctuaciones en la señal observadas tras el lavado están relacionadas con procesos reorganizativos en la multicapa; estos procesos quedan también patentes en el factor de disipación, tras cada ciclo de lavado (Figura 6.5.b) dando lugar a un aumento de la rigidez. Del comportamiento general, observado en todas las capas, debe exceptuarse el de la capa de PEI, que muestra un claro comportamiento de hinchamiento durante el proceso de lavado, con una pérdida apreciable de rigidez; además durante el proceso de adsorción de la capa de PEI, se observa un incremento de la frecuencia de resonancia en los armónicos que está relacionada con reorganizaciones internas de la capa. Los resultados de elipsometría mostrados en la Figura 6.6 conducen conclusiones cualitativamente similares.

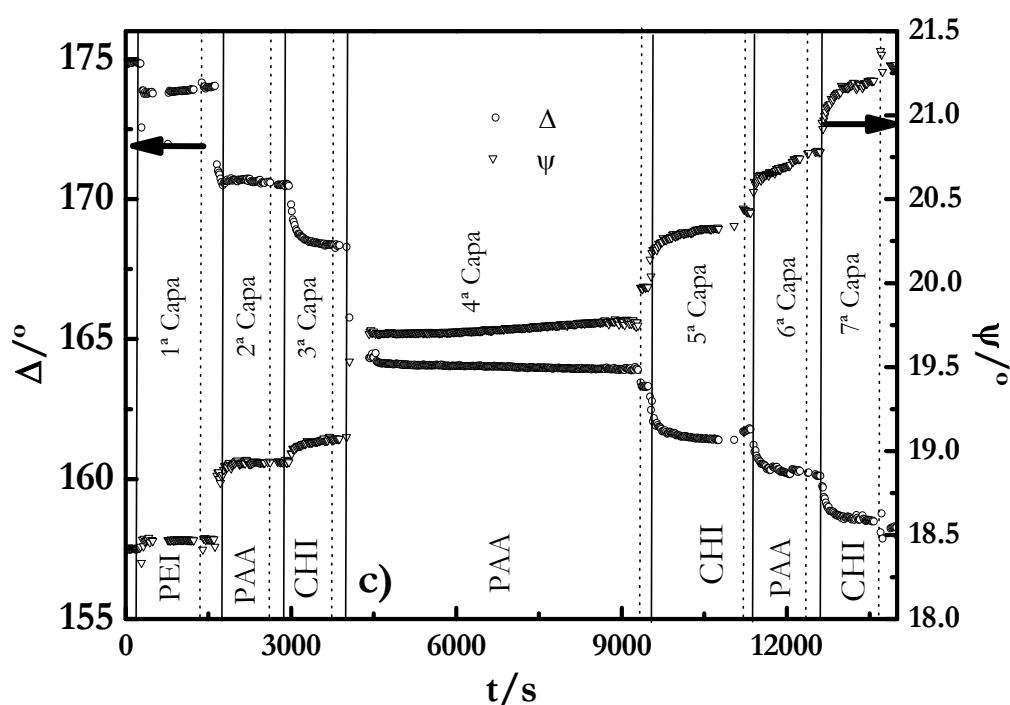


Figura 6.6 Secuencia de experimento de adsorción, ejemplo de 7 primeras capas de una multicapa PEI(PAA+CHI)_n construidas a pH=5 tanto para PAA como para CHI: Evolución temporal de los ángulos elipsométricos Δ y ψ . En la gráfica: — inyección de polímero y --- proceso de lavado.

La Figura 6.7 muestra la construcción de multicapas ensambladas en distintas condiciones de pH. Los resultados demuestran que tanto el crecimiento (valores de los cambios de frecuencia, Figura 6.7.a) como las propiedades mecánicas (solapamiento o no entre los cambios de frecuencia para los distintos armónicos, Figura 6.7.a, y los cambios en el valor del factor de disipación, Figura 6.7.b) de las películas depositadas dependen de las condiciones de ensamblaje. La razón más obvia que explica estos resultados es la alta dependencia de la densidad de carga de los polímeros utilizados con el pH del medio, y como consecuencia de ello de las conformaciones de los polímeros en disolución. Estos

cambios conformacionales se reflejan en las características de las películas depositadas, pudiéndose considerar el efecto del pH en las multicapas de estos polímeros similar al observado por efecto de la sal (Capítulo 4) y por efecto de la densidad de carga de las cadenas y la concentración de polímero (Capítulo 5) en los sistemas previamente estudiados. Los cambios observados en la adsorción no son más que un reflejo de la calidad del disolvente para los polímeros en cuestión, es decir, una reducción en el grado de ionización de los polímeros conduce a una reducción en el carácter hidrofílico de las cadenas, provocando cambios conformacionales, pasando de una conformación extendida (elevado grado de ionización y elevada repulsión intermonómeros) a una conformación ovillada (bajo grado de ionización y/o apantallamiento de las repulsiones intermonómeros).

La Figura 6.7.a muestra cómo el crecimiento de las multicapas, es no lineal (exponencial) en todas las condiciones de ensamblaje utilizadas en el presente estudio, aunque dicha no linealidad del crecimiento se ve reducida para el caso de las películas de menor espesor. Este tipo de crecimiento ya había sido observado por otros autores en multicapas donde uno de sus componentes es un polisacárido.¹⁶ En el análisis de los datos, puede obviarse la presencia de la capa precursora de PEI puesto que en todos los casos su ensamblaje fue realizado en similares condiciones, con resultados reproducibles, y dado que el efecto de la adición de disoluciones con diferente pH tras su adsorción no varía significativamente la carga superficial que muestra la capa de PEI.¹³ El incremento observado en el decaimiento de la frecuencia al variar el pH de la disolución se puede relacionar con la densidad de carga del PAA y del CHI, y por lo tanto con su conformación en disolución.¹⁴ Al aumentar el pH, el grado de ionización del PAA es mayor lo que conduce a que las películas depositadas presenten un menor espesor, debido a la conformación extendida de las cadenas en disolución y por tanto en la multicapa. Por otro lado, para el caso del quitosano el grado de ionización se incrementa al disminuir el pH, lo que implica que éste se adsorba en una conformación más extendida a pH=5 que a pH=6.5, debido a la necesidad de minimizar interacciones entre grupos cargados. Esto explica que el espesor de la multicapa PEI(PAA_{pH=5}+CHI_{pH=5})₁₀ sea mayor que la observada para la multicapa PEI(PAA_{pH=7}+CHI_{pH=6.5})₁₀. Por último, el menor cambio observado en $\Delta f/v$ observado para el caso de la multicapa tipo PEI (PAA_{pH=7}+CHI_{pH=5})_{3.5} es consecuencia de la alta densidad de carga de ambos polímeros, lo que provoca que los dos polímeros se dispongan en una conformación altamente extendida (el quitosano en dichas condiciones se puede considerar como una cadena casi completamente rígida¹⁷), y por ello el crecimiento observado es pequeño formándose una película con gran rigidez, tal y como demuestra el comportamiento del factor de disipación (Figura 6.7.b). La separación observada entre los armónicos (Figura 6.7.a),¹⁸ y las variaciones en el factor de disipación (Figura 6.7.b) ponen de manifiesto una pérdida de rigidez en el comportamiento mecánico de las multicapas al producirse su crecimiento. En el caso de las multicapas PEI(PAA_{pH=2.7}+CHI_{pH=5})_{3.5} aparece un brusco incremento en el factor de disipación que

está relacionado con la deposición de cadenas poliméricas altamente ovilladas, especialmente en el caso del PAA. Las variaciones en el factor de disipación observado para el resto de multicapas construidas se correlacionan con el menor o mayor grado de ovillamiento de la última capa, que conduce a estructuras más o menos interpenetradas, y por lo tanto con distinto grado de rigidez estructural.

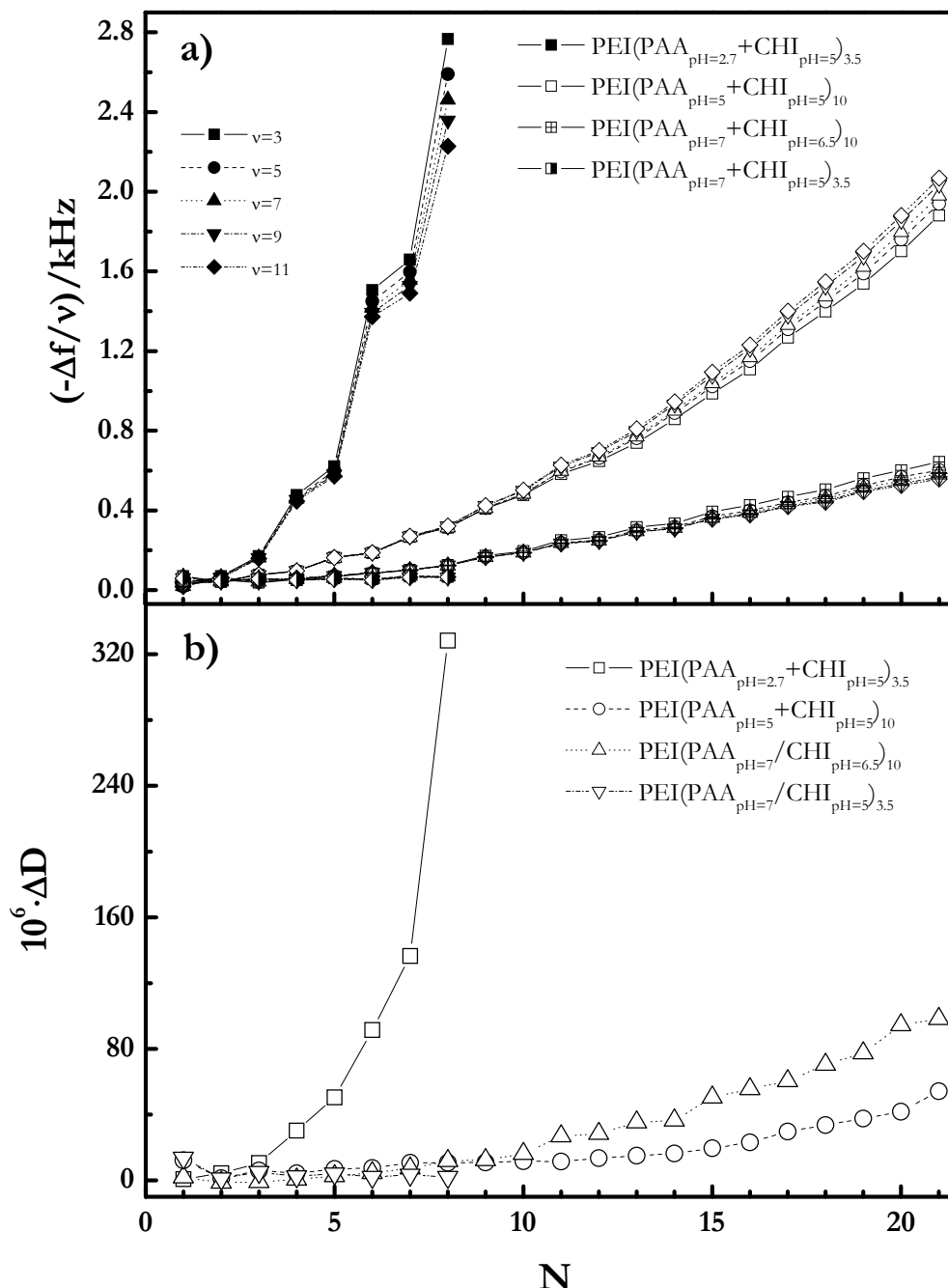


Figura 6.7 Para multicapas tipo $\text{PEI(PAA}_{\text{pH}=x} + \text{CHI}_{\text{pH}=y})_n$ ensambladas en distintas condiciones de pH. a) Dependencia de la frecuencia reducida, $(-\Delta f/\nu)$, del cristal de cuarzo para los distintos sobretonos (se muestran los sobretonos $\nu=3, 5, 7, 9$ y 11 , se representan con distintos símbolos) con el número de capa. b) Dependencia del factor de disipación del tercer sobretono, ΔD , con el número de capas adsorbidas sobre el cristal de cuarzo a distintas condiciones de pH.

La Figura 6.8 presenta las trayectorias elipsométrica de distintas multicapas tipo $\text{PEI}(\text{PAA}_{\text{pH}=\text{x}}+\text{CHI}_{\text{pH}=\text{y}})_n$.^{19, 20}

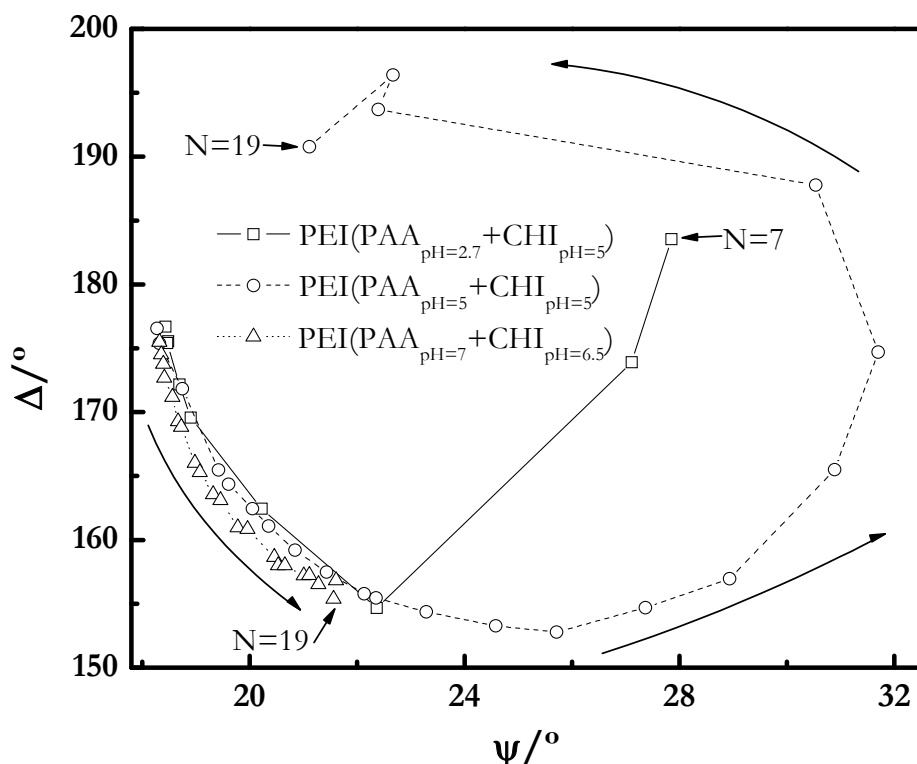


Figura 6.8 Trayectorias elipsométrica para multicapas tipo $\text{PEI}(\text{PAA}_{\text{pH}=\text{x}}+\text{CHI}_{\text{pH}=\text{y}})_n$ ensambladas en distintas condiciones de pH. Las flechas indican la dirección de avance de la multicapa y los números indican en número de capa al que corresponde el último dato de las trayectorias.

Las distintas trayectorias muestran variaciones en el avance que dependen de las condiciones de ensamblaje, estas diferencias están en concordancia con los resultados anteriormente mostrados (experimentos de D-QCM, Figura 6.7.a). Merece la pena resaltar que las trayectorias elipsométricas no muestran efecto de la última capa depositada, por el contrario se observa una variación monótona en los sucesivos ciclos de deposición. Este resultado permite pensar que estas multicapas son estructuras altamente interpenetradas donde la última capa es una mezcla de ambos polímeros formadores de la multicapa; en concordancia con la existencia de un crecimiento de naturaleza no lineal.¹⁶

La Figura 6.9 muestra la variación de los índices de refracción, obtenidos del análisis de los datos elipsométricos, de las multicapas depositadas en diferentes condiciones.²⁰ Los resultados muestran un decaimiento desde valores altos para las primeras capas hasta alcanzar un valor límite. Este comportamiento puede explicarse si se tiene en cuenta que el PEI forma una capa polimérica muy homogénea, y por ello el índice de refracción obtenido para las primeras capas es muy próximo al del polímero puro, sin embargo, al aumentar el número de capas depositadas el comportamiento óptico de la multicapa es una mezcla del polímero y del agua de hidratación, lo que da lugar a una

reducción del índice de refracción de las películas. Además, como era de esperar a partir de los datos de Δ y Ψ , no se observa alternancia en el índice de refracción con las sucesivas capas.

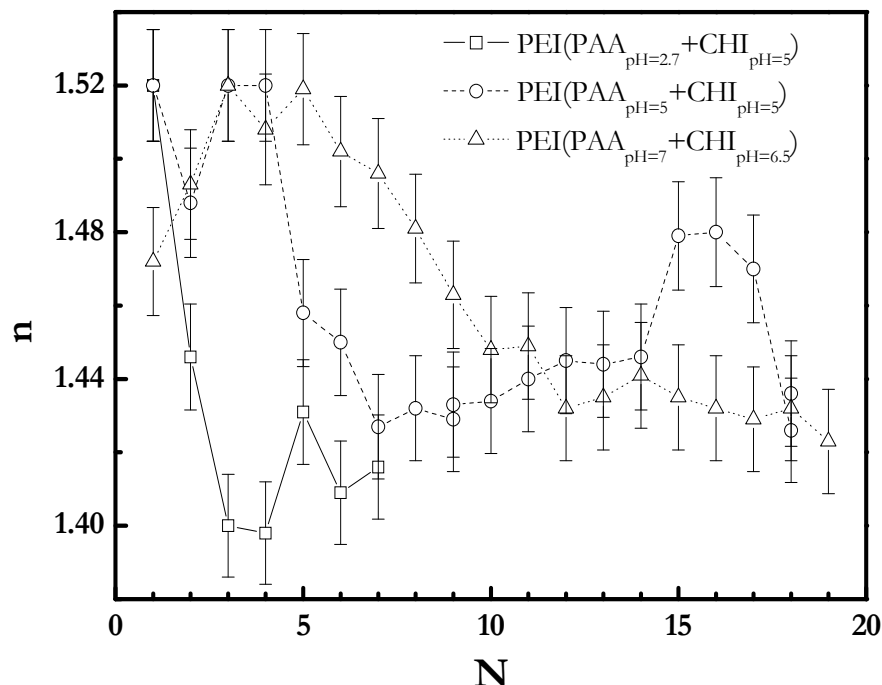


Figura 6.9 Variación del índice de refracción, n , con el número de capas para multicapas tipo $\text{PEI}(\text{PAA}_{\text{pH}=\text{x}}+\text{CHI}_{\text{pH}=\text{y}})_n$ ensambladas en distintas condiciones de pH.

En la Figura 6.10 se muestran los resultados correspondientes a los cambios de espesor con el número de capas obtenidos mediante D-QCM y elipsometría para las distintas multicapas tipo $\text{PEI}(\text{PAA}_{\text{pH}=\text{x}}+\text{CHI}_{\text{pH}=\text{y}})_n$. El comportamiento observado es análogo al encontrado previamente en la variación de frecuencia y en el factor de disipación (Figura 6.7). Por otro lado, los resultados elipsométricos concuerdan, cualitativamente, con los de la balanza de cuarzo. La tendencia al crecimiento exponencial es menos acusada cuando las películas son más delgadas, como comentamos, esto se debe a la deposición de cadenas en una conformación más extendida (minimizando las repulsiones entre los grupos cargados), lo que implica la formación de películas de menor rugosidad, y por lo tanto con menor área superficial accesible a la adsorción. La Figura 6.11 muestra una imagen de AFM de la superficie de una de las multicapas construidas. La apariencia superficial de la multicapa muestra la existencia de inhomogeneidades superficiales, en forma de un granulado disperso, consecuencia de la difusión de las cadenas en la estructura de la multicapa que da lugar a la formación de dominios formados por complejo interpolielectrolito. La estructura granular está provocada por la coalescencia de varios complejos interpolielectrolito que se pueden mover por la superficie de la multicapa e interaccionar.²¹ Esta interpretación es concordante con una forma de crecimiento no lineal de la película.

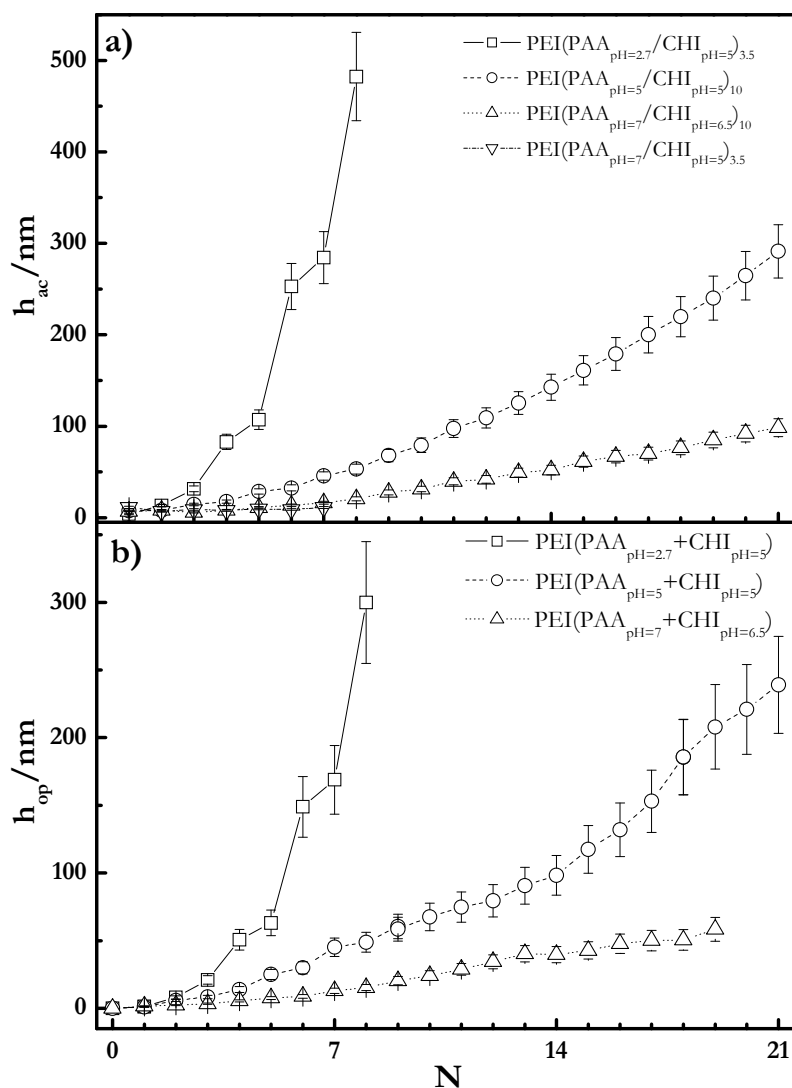


Figura 6.10 Para multicapas tipo PEI(PAA_{pH=x}+CHI_{pH=y})_n ensambladas en distintas condiciones de pH: a) h_{ac} frente a N. Nótese que los valores para multicapas PEI(PAA_{pH=7}+CHI_{pH=5})_n presentan un valor de espesor extremadamente bajo. b) h_{op} frente a N.

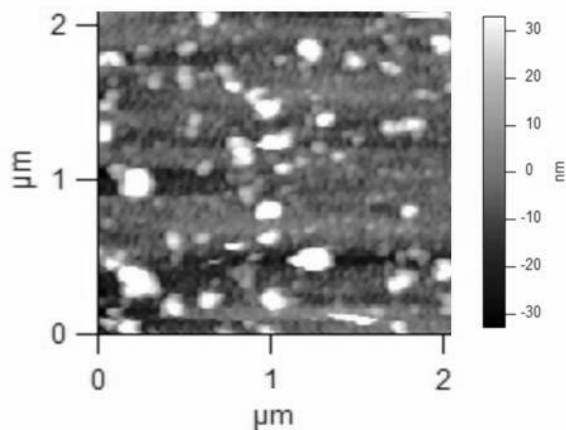


Figura 6.11 Imagen de AFM (2x2 μm^2) obtenida en modo *Tapping* de una multicapa PEI(PAA_{pH=5}+CHI_{pH=5})_{3.5} en disolución.

6.2.2 Contenido de agua en las multicapas*

Como ya se comentó en los capítulos precedentes, es posible obtener una estimación del contenido de agua que presentan las películas depositadas, por comparación de los espesores obtenidos mediante técnicas acústicas (D-QCM) y ópticas (elipsometría), empleando el método de Halthur et al.²² Los resultados comparativos de espesores para diferentes multicapas se muestran en la Figura 6.12.

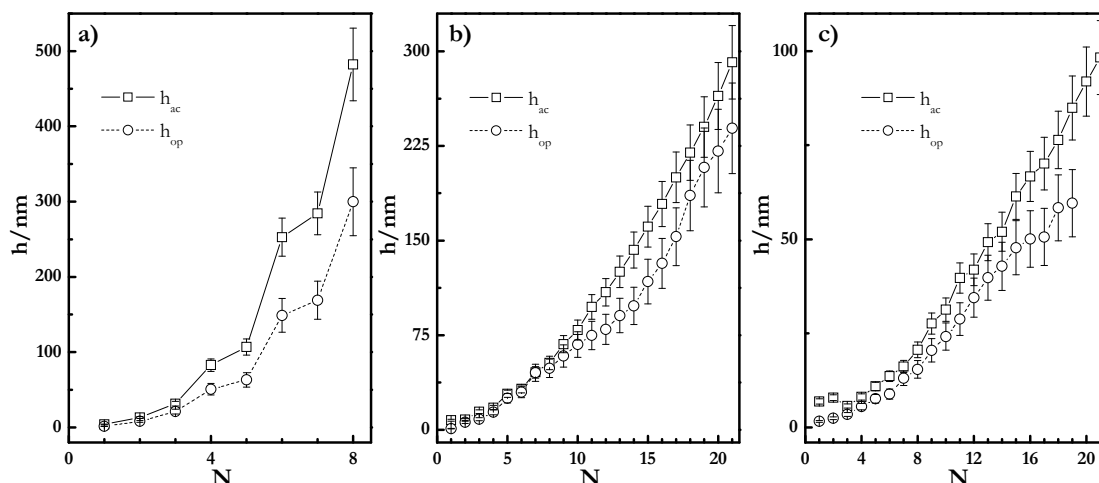


Figura 6.12 Comparativa de h_{ac} y h_{op} para multicapas tipo $PEI(PAA_{pH=x}+CHI_{pH=y})_n$ ensambladas en distintas condiciones de pH. a) $[PEI (PAA_{pH=2.7}+CHI_{pH=5})_n]$. b) $[PEI (PAA_{pH=5}+CHI_{pH=5})_n]$. c) $[PEI (PAA_{pH=7}+CHI_{pH=6.5})_n]$.

Los resultados obtenidos para el contenido de agua, X_w , frente al número de capas, para las diversas multicapas, se muestra en la Figura 6.13. La variación del contenido en agua con el número de capas es similar al obtenido en los sistemas presentados en capítulos precedentes, apareciendo un descenso desde valores entorno al 70%, para la capa inicial (PEI), hasta un valor límite de contenido en agua que depende de las condiciones de ensamblaje, presentando mayor contenido en agua aquellas películas con un mayor crecimiento. Esto es debido a que en esas películas las cadenas se adsorben en conformaciones altamente ovilladas y por tanto las multicapas formadas presentan una mayor cantidad de agua asociada, esto se debe a que durante el proceso de complejación entre cadenas de capas adyacentes la interpenetración es más dificultosa y la expulsión del agua contenida no es posible. La diferencia en el comportamiento observado entre $PEI (PAA_{pH=5}+CHI_{pH=5})_n$ y $PEI (PAA_{pH=7}+CHI_{pH=6.5})_n$, con un mayor contenido en agua en la segunda, demuestra la presencia de cadenas adsorbidas con una mayor cantidad de lazos y colas orientadas hacia la disolución, de acuerdo con las variaciones observadas en el factor de disipación (Figura 6.7.b).

* Para una información más detallada del cálculo del contenido en agua se recomienda revisar el epígrafe referente a este tema en el Capítulo 4: 4.2.1.1.4 Contenido en agua de las Multicapas.

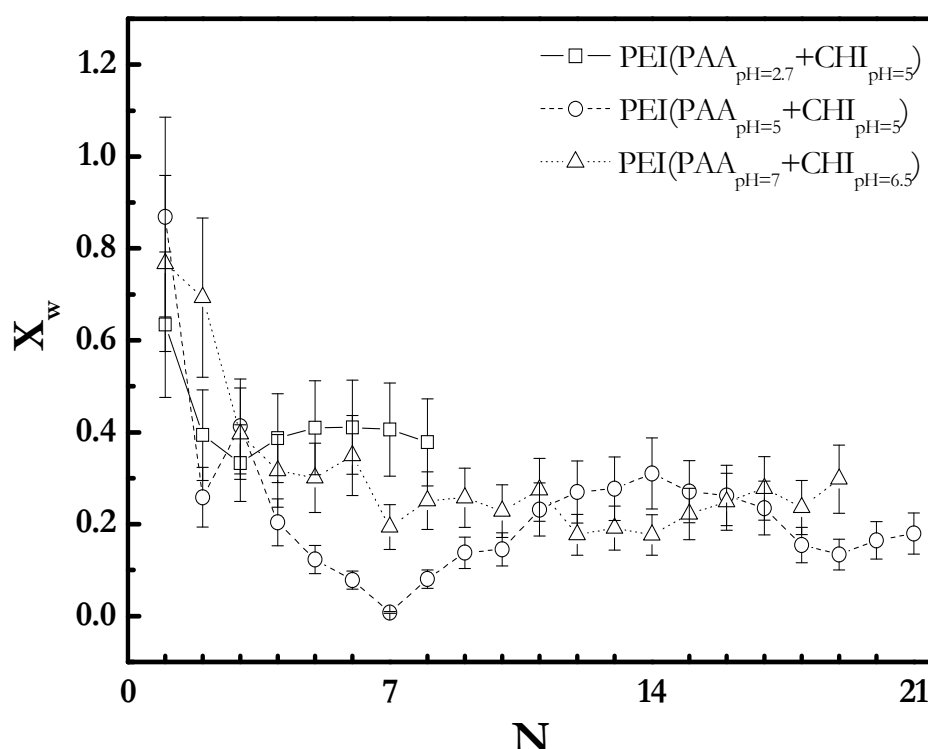


Figura 6.13 Contenido de agua para multicapas tipo $\text{PEI}(\text{PAA}_{\text{pH}=\text{x}}+\text{CHI}_{\text{pH}=\text{y}})_\text{n}$ ensambladas en distintas condiciones de pH.

6.2.3 Ángulo de contacto

La medida del ángulo de contacto de las multicapas presenta interés debido a que la naturaleza hidrofílica o hidrofóbica de las superficies es importante de cara a las posibles aplicaciones de las multicapas en el campo de los biomateriales, dado que las propiedades de mojabilidad de las superficies en contacto con tejidos vivos presenta gran interés.²³ En la Figura 6.14 se muestran los resultados del ángulo de contacto, θ , para una multicapa tipo $(\text{CHI}_{\text{pH}=5}+\text{PAA}_{\text{pH}=5})_\text{n}$; los resultados pertenecen al caso de una multicapa depositada sobre un sustrato de carga negativa por lo que su construcción empieza con una capa de quitosano.

El ángulo de contacto de las películas muestra oscilaciones dependiendo de la naturaleza de la última capa depositada, generándose en todos los casos una superficie más hidrofóbica cuando la última capa adsorbida es PAA. Por otro lado, se observa un amortiguamiento de la oscilación al aumentar el número de capas, lo que puede deberse al incremento del grado de interpenetración de las películas. Esto provoca que las superficies de las multicapas sean una mezcla de PAA y CHI como consecuencia de la interdifusión, que viene acompañada por un crecimiento de las multicapas de tipo no lineal. Como consecuencia a medida que crecen las multicapas las propiedades de su superficie van siendo más similares, independientemente de la naturaleza de la última capa.

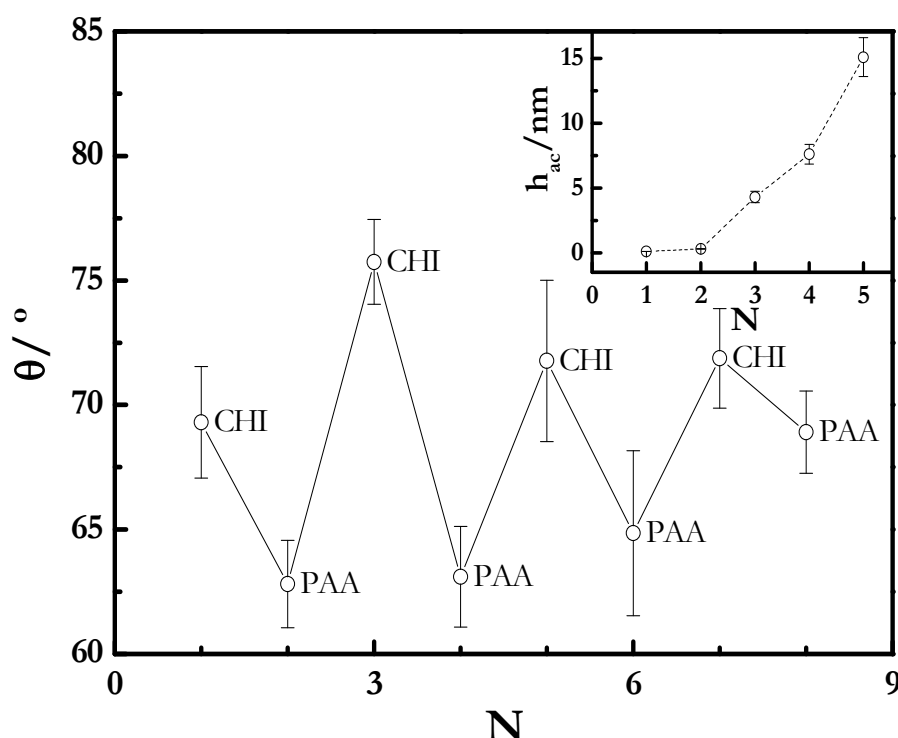


Figura 6.14 Variación del ángulo de contacto estático para una multicapa tipo $(\text{CHI}_{\text{pH}=5}+\text{PAA}_{\text{pH}=5})_n$. La Figura insertada muestra el crecimiento de las 5 primeras capas depositadas sin la capa precursora de PEI.

En la bibliografía existen estudios que ponen de manifiesto la existencia de una correlación entre las propiedades de mojado (ángulo de contacto) y el potencial zeta,²⁴ tema que será abordado a continuación.

6.2.4 Compensación de carga

Como se discutió en el Capítulo 4, el fenómeno de sobrecompensación de carga dirige el proceso de ensamblaje cuando las películas se construyen a través de interacciones electrostáticas. Un procedimiento para estudiar la sobrecompensación de carga en multicapas, en particular en las de tipo $\text{PEI}(\text{PAA}_{\text{pH}=x}+\text{CHI}_{\text{pH}=y})_n$ es mediante medidas de potencial ζ de las multicapas depositadas sobre partículas coloidales, en nuestro caso hemos utilizado partículas de sílice y los resultados se muestran en la Figura 6.15. Puede observarse la alternancia de potencial, entre valores negativos (SiO^- , PAA) y positivos (PEI, CHI) que demuestran la existencia de sobrecompensación de carga durante el proceso de ensamblaje. Sin embargo, según crece la multicapa el grado de sobrecompensación se va reduciendo como muestra el amortiguamiento de las oscilaciones del potencial ζ , de manera análoga a lo que se observe en las medidas de ángulo de contacto. El alto grado de interpenetración entre las capas que está detrás de este comportamiento ha sido previamente observado por Adamczyk et al. para multicapas de $(\text{PAH}+\text{PSS})_n$.^{14, 24} Por otro lado, esta reducción en el tamaño de las oscilaciones se puede interpretar como una pérdida de la importancia de las interacciones electrostáticas en la

formación de la multicapas, a favor de otro tipo de mecanismos tales como interacciones ácido-base, formación de complejos insolubles, enlaces de hidrógeno o interacciones hidrófobas. Junto a las variaciones en el tamaño de las oscilaciones, los resultados de la Figura 6.15 muestran que el valor del potencial ζ de las capas de quitosano tiende a ser independiente del pH, dado que las variaciones en el grado de ionización que presenta en el intervalo estudiado no son excesivamente grandes. Sin embargo, para el caso de las capas de PAA existe una variación en el valor del potencial ζ de sus capas, que es debida a cambios en el grado de ionización que presenta dicho polímero.

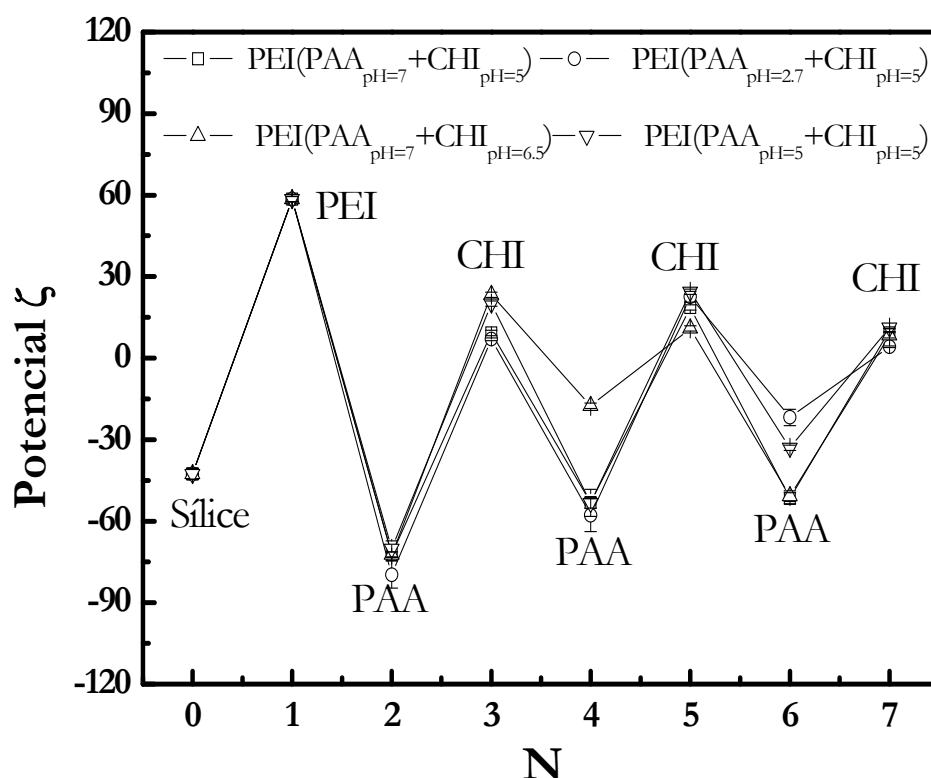


Figura 6.15 Variación del Potencial ζ con el número de capas para multicapas tipo $\text{PEI}(\text{PAA}_{\text{pH}=\text{x}}+\text{CHI}_{\text{pH}=\text{y}})_\text{n}$, ensambladas en diferentes condiciones de pH.

A pesar de la existencia, en mayor o menor medida, de sobrecompensación de carga en estas multicapas, como muestran los resultados de la Figura 6.16, la estructura debe ser neutra a nivel macroscópico, esta electroneutralidad se alcanza por alguno de los dos mecanismos previamente discutidos en los capítulos precedentes.^{25,†} El estudio del tipo de compensación predominante en estas multicapas se puede realizar comparando las cantidades de monómeros depositados, $\rho_{\text{monómeros}}$, en capas sucesivas (obtenidos por combinación de los datos de elipsometría y los valores de índices de refracción diferenciales de los polímeros en disolución, $(\text{dn}/\text{dc})_\text{T}$, recogidos en la Tabla VI.2²⁶).

[†] Una explicación más detallada de la estimación de los mecanismos de compensación en las multicapas se recomienda revisar el epígrafe referente a este tema en el Capítulo 4: 4.2.1.1.3 Compensación de carga.

Tabla VI.2 Valores de $(dn/dc)_T$ para los distintos polímeros empleados en este capítulo.

Polímero	$(dn/dc)_T/\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$
PEI	0.197^{27}
PAA	0.178
CHI	0.184^{28}

Los resultados mostrados en la Figura 6.16 demuestran la existencia de compensación extrínseca independientemente de las condiciones empleadas en el ensamblaje de las multicapas, lo que implica la presencia de contraiones en la multicapa para mantener la electroneutralidad.

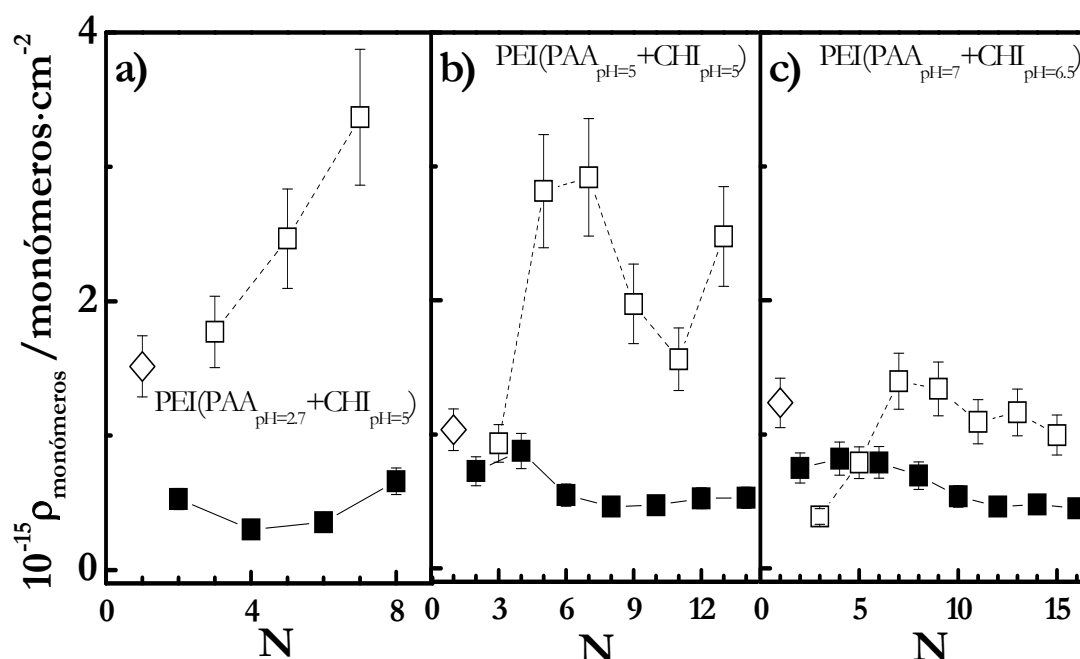


Figura 6.16 Concentración superficial de monómeros adsorbidos en cada ciclo para multicapas tipo PEI(PAA_{pH=x}+CHI_{pH=y})_n, ensambladas en distintas condiciones de pH. a) PEI (PAA_{pH=2.7}+CHI_{pH=5})_n. b) PEI (PAA_{pH=5}+CHI_{pH=5})_n. c) PEI (PAA_{pH=7}+CHI_{pH=6.5})_n. Leyenda (igual para todas las gráficas): \diamond PEI, \blacksquare PAA y \square CHI.

La existencia de compensación extrínseca para el caso de las multicapas tipo PEI(PAA_{pH=x}+CHI_{pH=y})_n está relacionada con la aparición de las formas neutras del PAA y del CHI, conduciendo la presencia de dichas formas neutras a la aparición de interacciones secundarias en la formación de las multicapas. Estas interacciones secundarias incrementan su importancia a medida que se produce el crecimiento de la multicapa, como previamente mostraron los resultados de potencial ζ , donde la inversión de carga se reducía a medida que aumentaba el número de capas (ver Figura 6.15).

Un procedimiento alternativo para estudiar las interacciones implicadas en el proceso de formación de las películas, es el análisis de los datos experimentales de D-QCM. Este procedimiento consiste en la representación de la variación del factor de disipación, ΔD , frente a la variación de frecuencia normalizada, $\Delta f/v$.^{29,30} Los resultados para las diversas multicapas estudiadas para el tercer armónico se muestran en la Figura 6.17.

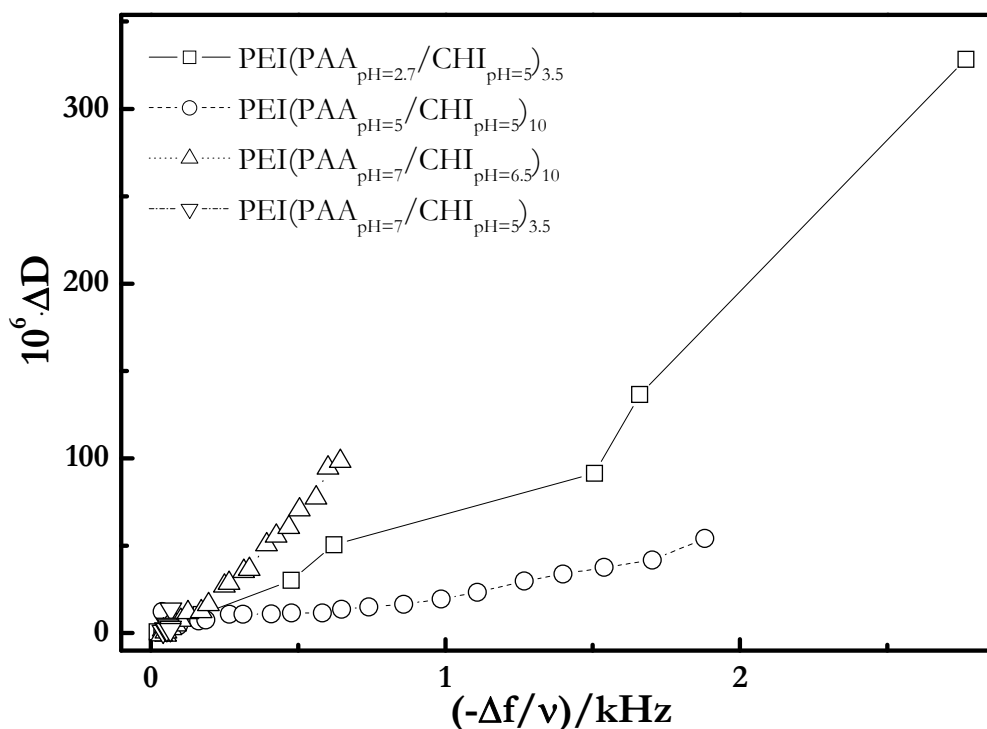


Figura 6.17 Curvas de la variación del factor de disipación, ΔD , frente a la variación de frecuencia normalizada, $-\Delta f/v$, para el tercer armónico obtenidas para multicapas tipo $\text{PEI}(\text{PAA}_{\text{pH}=x}/\text{CHI}_{\text{pH}=y})_n$, ensambladas en distintas condiciones de pH. Nótese el solapamiento de los valores para multicapas de bajo espesor.

El crecimiento sugiere, que en el proceso de formación de las multicapas, la importancia de la componente entrópica de la interacción, producida como consecuencia de la liberación de los contraiones, se ve reducida a medida que aumenta el espesor de las películas, lo que está de acuerdo con los resultados mostrados en la Figura 6.16, que ponen de manifiesto una compensación de tipo extrínseca. La existencia de una compensación extrínseca en estos sistemas conduce a la presencia de interacciones secundarias entre grupos no cargados para la formación de las multicapas, dado que en estos sistemas la compensación extrínseca se relaciona con un bajo grado de disociación de los grupos de las cadenas poliméricas que pueden presentar carga. El comportamiento observado en la Figura 6.17 para las distintas curvas muestra un crecimiento menor para el caso de la multicapa en la que ambos polímeros se ensamblaron a $\text{pH}=5$. Esto se debe a que la interacción electrostática en este caso presenta mayor importancia dado que el grado de

carga de ambos polímeros es alto, conduciendo el ensamblaje a una mayor liberación de contraiones que en los otros casos y por ello existe una mayor importancia de las contribuciones entrópicas en su ensamblaje, similar razonamiento sería aplicable para el caso de la multicapa $\text{PEI}(\text{PAA}_{\text{pH}=7} + \text{CHI}_{\text{pH}=5})_n$. En las otras dos multicapas, debido a que al menos uno de los polímeros se encuentra en condiciones de baja carga, la importancia de los factores entrópicos en el ensamblaje es menor.

6.2.5 Propiedades mecánicas

El estudio de las propiedades mecánicas es esencial de cara a las posibles aplicaciones de las multicapas. Los experimentos de D-QCM proporcionan información de estas propiedades mecánicas en forma de las componentes del módulo de cizalla, G' y G'' . En la Figura 6.18 se muestran los resultados obtenidos para las diversas multicapas estudiadas.¹⁸

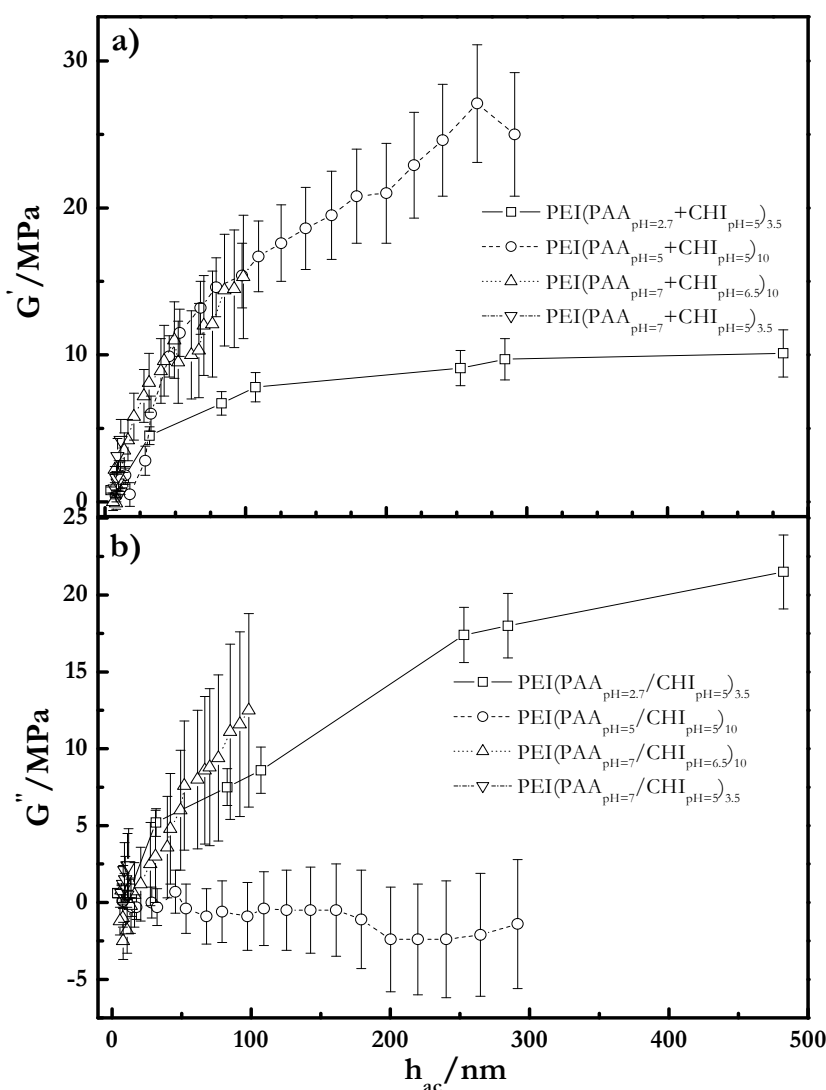


Figura 6.18 Propiedades mecánicas de multicapas tipo $\text{PEI}(\text{PAA}_{\text{pH}=x} + \text{CHI}_{\text{pH}=y})_n$. a) G' frente a h_{ac} . b) G'' frente a h_{ac} .

Los resultados obtenidos muestran, para todas las multicapas, valores de G' y G'' en el intervalo de los MPa, lo que es razonable si tenemos en cuenta que los sistemas estudiados se encuentran plastificados por el efecto del agua asociada a las películas.³¹ Los valores de G' muestran, en todos los casos, un incremento con el espesor (Figura 6.18.a). Sin embargo, el comportamiento observado para G'' es altamente dependiente de las condiciones de ensamblaje utilizadas.

Para las multicapas construidas a pH=5 para ambos polímeros, las películas presentan un comportamiento rígido, creciendo el valor de G' al aumentar el espesor de las multicapas, manteniéndose G'' constante, como consecuencia de la interpenetración de las cadenas. Este comportamiento estaría en concordancia con el bajo contenido en agua observado para estas multicapas (Figura 6.13). Se observa un comportamiento análogo en la multicapa $\text{PEI}(\text{PAA}_{\text{pH}=7}+\text{CHI}_{\text{pH}=5})_n$ dado que en esas condiciones las cadenas se adsorben en conformación altamente extendida. En el caso de las multicapas tipo $\text{PEI}(\text{PAA}_{\text{pH}=2.7}+\text{CHI}_{\text{pH}=5})_n$ se observa un gran incremento de G'' con el espesor mientras que G' al alcanzar un h_{ac} entorno a 100 nm permanece casi constante. Estos resultados se explican por el hecho de que las cadenas de PAA se adsorben altamente hidratadas, como consecuencia se producen multicapas blandas. En el caso de la multicapa $\text{PEI}(\text{PAA}_{\text{pH}=7}+\text{CHI}_{\text{pH}=6.5})_n$ el comportamiento puede considerarse similar a un gel con $G' \sim G''$,³¹ como consecuencia del alto grado de ovillamiento de las cadenas de ambos polímeros al adsorberse, que generan estructuras difusas.

6.2.6 Cinética de adsorción

El análisis de los resultados obtenidos para los procesos de adsorción de las multicapas demuestra un comportamiento bimodal.^{32, 33} Como punto de partida para este análisis se ha adoptado el formalismo tipo Avrami, utilizado en capítulos precedentes,^{34, 35} para otros sistemas de polielectrolitos. En este modelo la concentración superficial se expresa mediante la siguiente ecuación

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} - A_1 e^{-t/\tau_1} - A_2 e^{-t/\tau_2} \quad (6.1)$$

donde A_1 y A_2 son las amplitudes de cada uno de los dos procesos y τ_1 y τ_2 son los tiempo característicos de las etapas de adsorción rápida y lenta, respectivamente. Una muestra de la validez de este tipo de formalismo en la descripción del proceso de adsorción se muestra en la Figura 6.19.

En todos los casos analizados la cinética de adsorción tiene un comportamiento bimodal de acuerdo con la ec.(6.1), mostrando una cierta dependencia del tiempo de adsorción con el número de capa, en la Figura 6.20 se muestra un análisis comparativo de los tiempos de adsorción obtenidos en los experimentos de D-QCM para diversas multicapas.

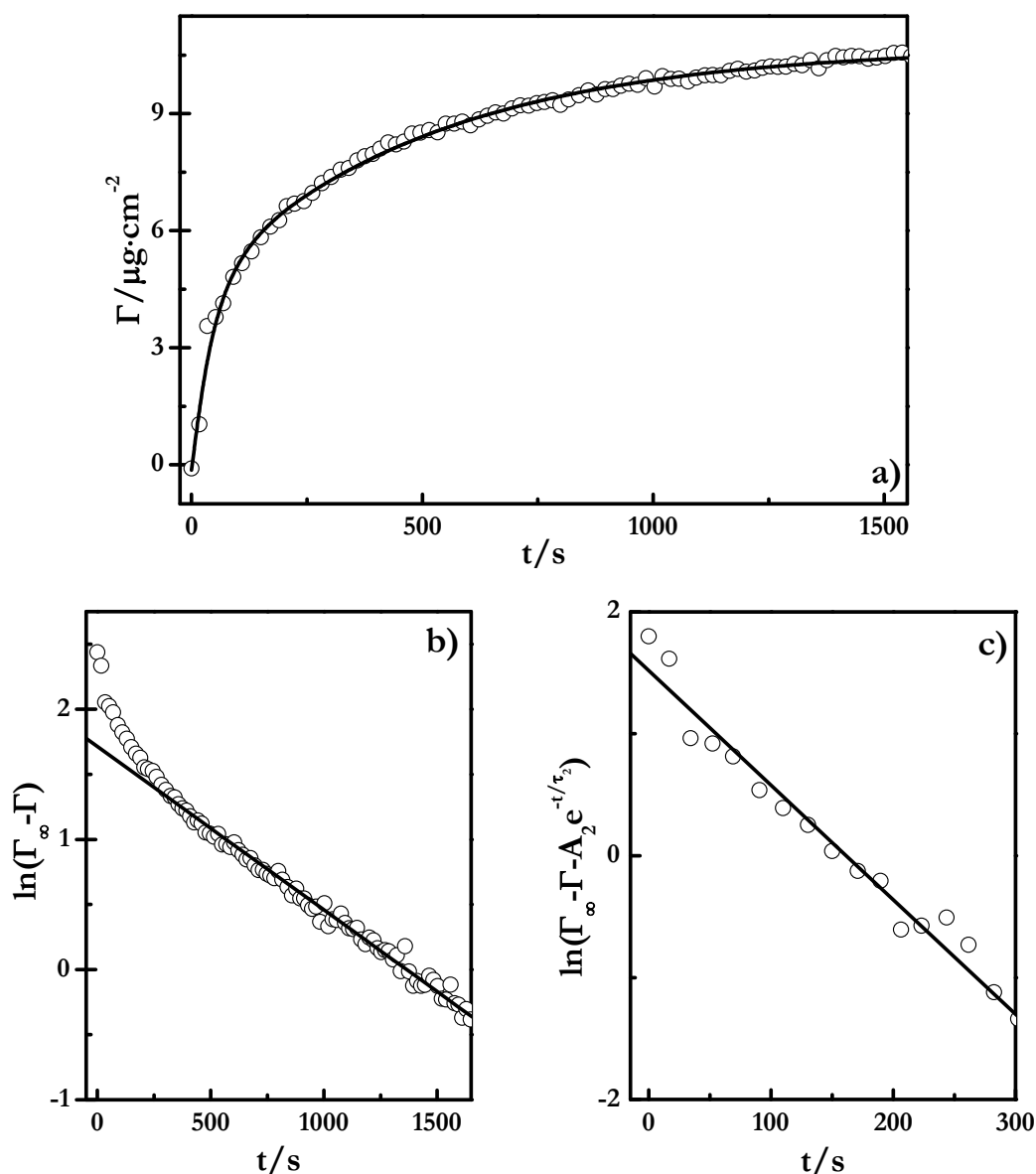


Figura 6.19 Ajuste a dos exponenciales según la Ec.(6.1) para una capa de CHI (Capa 13) ensamblada a pH=5 en una multicapa tipo PEI ($\text{PAA}_{\text{pH}=5} + \text{CHI}_{\text{pH}=5}$)_n. a) Ajuste de la concentración superficial a un modelo biexponencial. b) Gráfica del logaritmo ($\Gamma_{\infty} - \Gamma$) frente al tiempo, donde Γ_{∞} representa la concentración superficial en el equilibrio, a largos tiempos de adsorción el proceso rápido del comienzo es despreciable y se puede encontrar una relación lineal en la representación (ajuste como línea sólida). b) Comportamiento a tiempos cortos del proceso de adsorción, donde la representación de la gráfica $\ln(\Gamma_{\infty} - \Gamma - A_2 e^{-t/\tau_2})$ frente al tiempo dando una línea recta (línea sólida). Los parámetros obtenidos de los datos experimentales son $A_1 = 9.0 \pm 0.7 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$, $A_2 = 1.1 \pm 0.2 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$, $\tau_1 = 108 \pm 10$ s and $\tau_2 = 810 \pm 18$ s.

La dependencia de τ_1 y τ_2 con N es similar a la observada para otros sistemas con crecimiento exponencial, tal como se ha discutido en los capítulos precedentes. Esta dependencia de los tiempos de adsorción con el número de capas está relacionada con el proceso de reorganización interna que se produce en la adsorción de las capas, durante la construcción de multicapas que exhiben crecimiento exponencial.¹⁶ No parece existir una dependencia de los tiempos de adsorción en el caso de las capas de CHI, con las

condiciones de ensamblaje utilizadas. Este hecho se explica por la existencia de una gran rigidez estructural que impide cambios conformacionales cuando se producen variaciones en el pH, como consecuencia no aparece un efecto apreciable del mismo en las cinéticas de adsorción. Sin embargo, en el caso de PAA se observa una clara dependencia de ambos tiempos de adsorción con las condiciones utilizadas para el ensamblaje de las capas, produciéndose el proceso de adsorción de forma más rápida al aumentar el pH de la disolución empleada. En este caso el aumento del pH conlleva la adsorción de las cadenas en una conformación más extendida, con el consiguiente aumento del número de puntos de contacto entre la superficie y las cadenas, lo que conduce a una adsorción más rápida. Aparece un efecto análogo sobre la reorganización, como consecuencia de que la difusión de la cadena en el interior de la multicapa esta favorecida cuando la cadena adopta una conformación más extendida.¹⁶

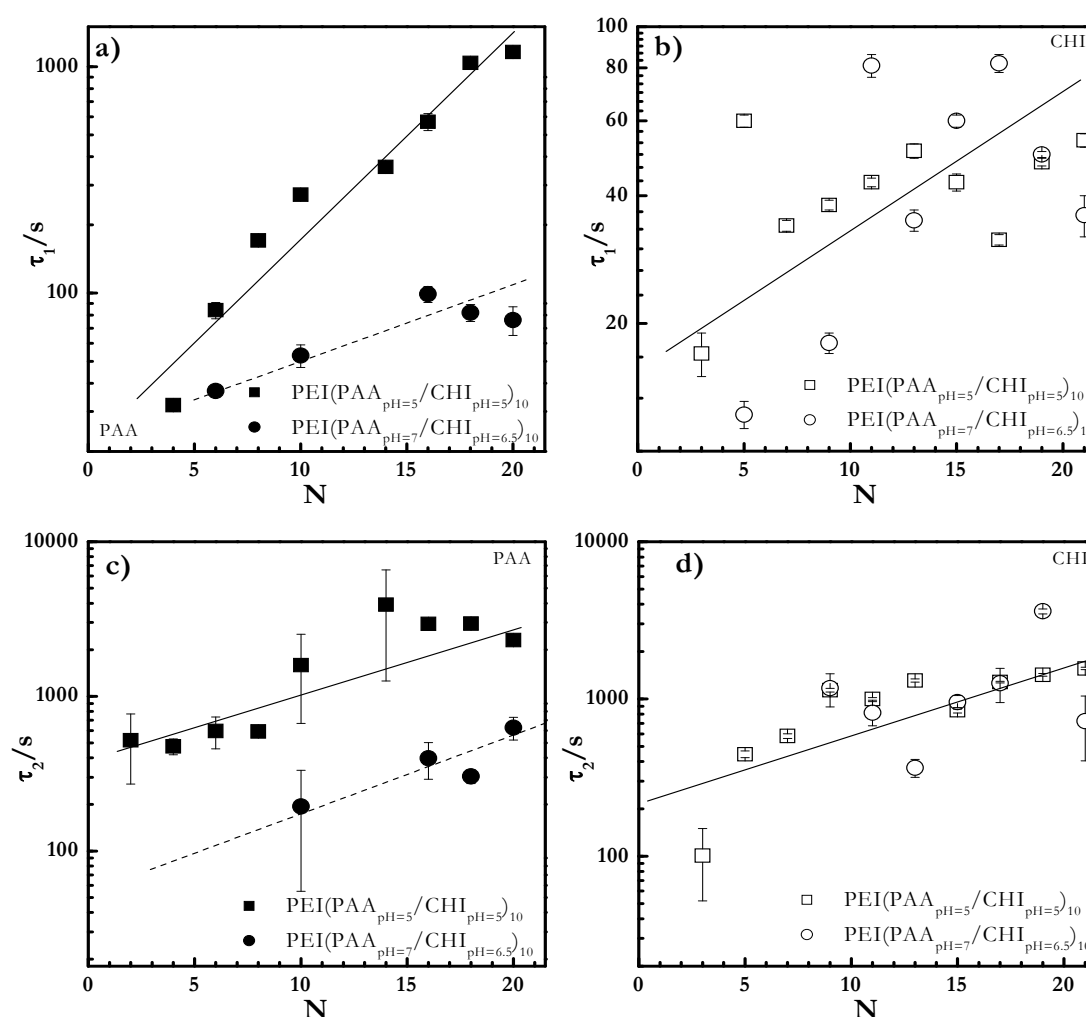


Figura 6.20 Resultados de dependencia de los tiempos de adsorción de las sucesivas capas para distintas condiciones de ensamblaje en multicapas tipo PEI(PAA_{pH=x}+CHI_{pH=y})_n. a) τ_1 para el PAA. b) τ_1 para el CHI. c) τ_2 para PAA. d) τ_2 para CHI. Los símbolos indican los resultados experimentales y las líneas son guías para los ojos.

A modo de comparación, y para mostrar la concordancia de los datos cinéticos obtenidos por dos técnicas experimentales empleadas en nuestro estudio, en la Figura 6.21 se muestran los resultados de los tiempos obtenidos por D-QCM y elipsometría para una de las multicapas construidas. Teniendo en cuenta la precisión alcanzada con cada una de las técnicas, los resultados muestran un alto grado de concordancia.

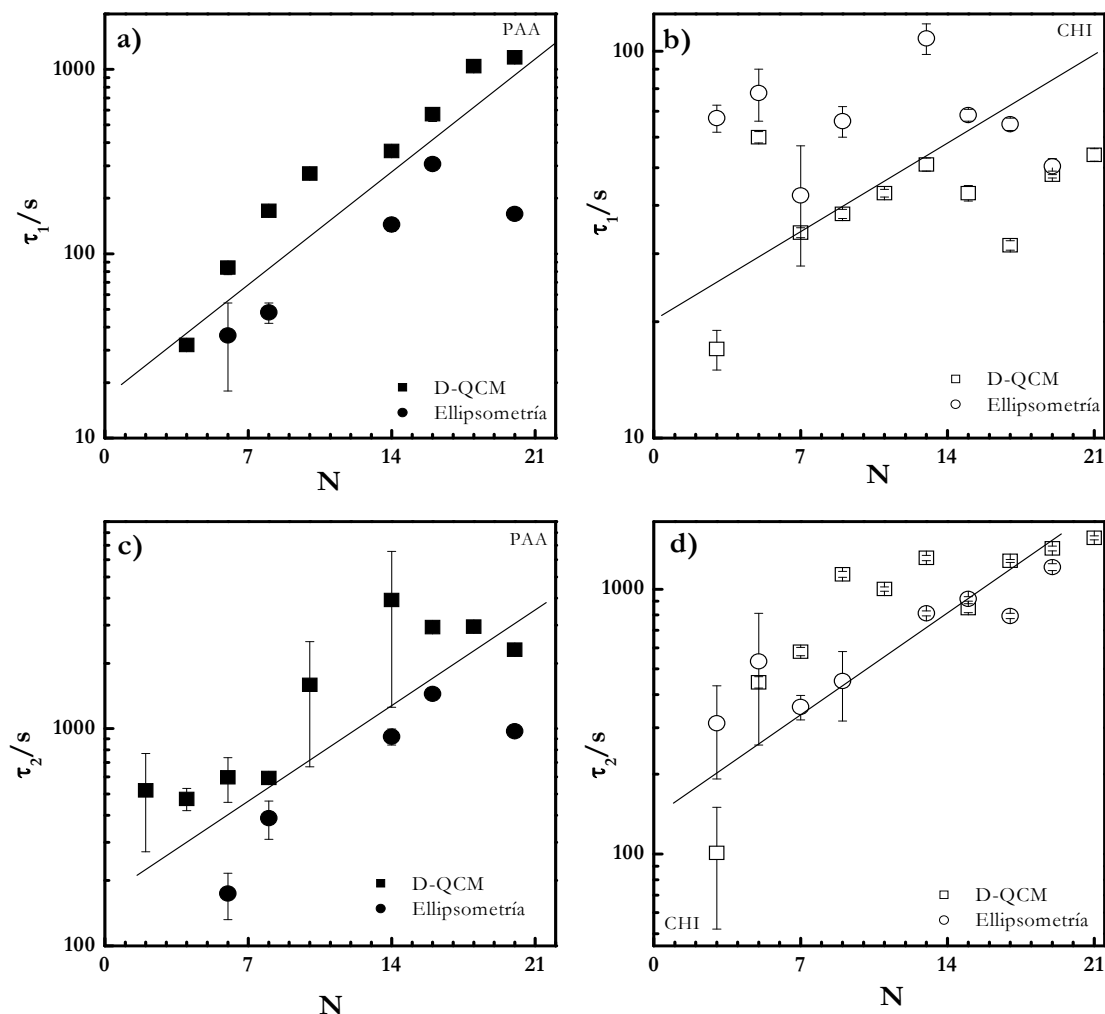


Figura 6.20 Resultados de dependencia de los tiempos de adsorción de las sucesivas capas de una tipo PEI(PAA_{pH=5}+CHI_{pH=5})_n obtenidos por D-QCM y por elipsometría independientemente. a) τ_1 para el PAA. b) τ_1 para el CHI. c) τ_2 para PAA. d) τ_2 para CHI. Los símbolos indican los resultados experimentales y las líneas son guías para los ojos.

6.3 CONCLUSIONES

Las conclusiones más relevantes del presente capítulo se podrían resumir en los siguientes puntos:

- Es posible la construcción de multicapas utilizando como elementos de construcción combinaciones de polímeros sintéticos y polímeros naturales, lo que

refleja la gran versatilidad que presenta la técnica empleada en la construcción de las multicapas.

- El crecimiento de las multicapas tipo $\text{PEI}(\text{PAA}_{\text{pH}=\text{x}}+\text{CHI}_{\text{pH}=\text{y}})_\text{n}$ es de tipo no lineal en todas las condiciones analizadas.
- Existe inversión de carga para la formación de las multicapas, sin embargo, se ve reducida como consecuencia de que las interacciones electrostáticas no son las únicas implicadas en el proceso de adsorción, esto mismo queda reflejado en la existencia de compensación extrínseca en la multicapa.
- Las propiedades mecánicas muestran un valor típico de polímeros plastificados como consecuencia del alto contenido de agua de hidratación presente en las películas.
- La adsorción de las capas aparece como un proceso bimodal, donde la variación de los tiempos de adsorción en función del número de capa conduce a la existencia de reorganizaciones internas en la película.

BIBLIOGRAFÍA

1. Picart, C.; Lavalle, P.; Hubert, P.; Cuisinier, F. J. G.; Decher, G.; Schaaf, P.; Voegel, J. C., Buildup mechanism for Poly(l-lysine)/Hyaluronic acid films onto a solid surface. *Langmuir* **2001**, 17, 7414-7424.
2. Boulmedais, F.; Ball, V.; Schwinte, P.; Frisch, B.; Schaaf, P.; Voegel, J.-C., Buildup of exponentially growing multilayer polypeptide films with internal secondary structure. *Langmuir* **2003**, 19, 440-445.
3. Lvov, Y.; Decher, G.; Sukhorukov, G., Assembly of thin films by means of successive deposition of alternate layers of DNA and poly(allylamine). *Macromolecules* **1993**, 26, 5396-5399.
4. Lee, K. Y.; Mooney, D. J., Hydrogels for tissue engineering. *Chemical Review* **2001**, 101, 1869-1879.
5. Dove, A., The bittersweet promise of glycobiology *Nature Biotechnology* **2001**, 19, 913-917.
6. Etienne, O.; Schneider, A.; Taddei, C.; Richert, L.; Schaaf, P.; Voegel, J.-C.; Egles, C.; Picart, C., Degradability of polysaccharides multilayer films in the oral environment: an in vitro and in vivo study. *Biomacromolecules* **2005**, 6, 726-733.
7. Na, K.; Kim, S.; Park, K.; Kim, K.; Woo, D. G.; Kwon, I. C.; Chung, H.-M.; Park, K.-H., Heparin/Poly(l-lysine) nanoparticle-coated polymeric microspheres for Stem-Cell therapy. *Journal American Chemical Society* **2007**, 129, 5788-5789.
8. Richert, L.; Engler, A. J.; Discher, D. E.; Picart, C., Elasticity of native and cross-linked polyelectrolyte multilayer films. *Biomacromolecules* **2004**, 5, 1908-1916.
9. Khademhosseini, A.; Suh, K. Y.; Yang, J. M.; Eng, G.; Yeh, J.; Levenberg, S.; Langer, R., Layer-by-layer deposition of hyaluronic acid and poly-L-lysine for patterned cell co-cultures *Biomaterials* **2004**, 25, 3583-3592.
10. Chluba, J.; Voegel, J.-C.; Decher, G.; Erbacher, P.; Schaaf, P.; Ogier, J., Peptide hormone covalently bound to polyelectrolytes and embedded into multilayer architectures conserving full biological activity. *Biomacromolecules* **2001**, 2, 800-805.
11. Elbert, D. L.; Herbert, C. B.; Hubbel, J. A., Thin polymer layers formed by polyelectrolyte multilayer techniques on biological surfaces. *Langmuir* **1999**, 15, 5355-5362.
12. Payne, G. F.; Raghavan, S. R., Chitosan: a soft interconnect for hierarchical assembly of nano-scale components. *Soft Matter* **2007**, 3, 521-527.
13. Elzbieciak, M.; Zapotoczny, S.; Nowak, P.; Krastev, R.; Nowakowska, M.; Warszynski, P., Influence of pH on the structure of multilayer films composed of strong and weak polyelectrolytes. *Langmuir* **2009**, 25, 3255-3259.
14. Adamczyk, Z.; Bratek, A.; Jachimska, B.; Jasinski, T.; Warszynski, P., Structure of Poly(acrylic acid) in electrolyte solutions determines from simulations and viscosity measurements. *Journal Physical Chemistry B* **2006**, 110, 22426-22435.
15. Sorlier, P.; Denuziere, A.; Viton, C.; Domard, A., Relation between the degree of acetylation and the electrostatic properties of chitin and chitosan. *Biomacromolecules* **2001**, 2, 765-772.
16. Picart, C.; Mutterer, J.; Richert, L.; Luo, Y.; Prestwich, G. D.; Schaaf, P.; Voegel, J. C.; Lavalle, P., Molecular basis for the explanation of the exponential growth of

- polyelectrolyte multilayers. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2002**, 99, 12531-12535.
17. Ruan, Q.; Zhu, Y.; Li, F.; Xiao, J.; Zeng, Y.; Xu, F., Investigation of layer-by-layer assembled heparin and chitosan multilayers films via electrochemical spectroscopy. *Journal of Colloid and Interface Science* **2009**, 333, 725-733.
 18. Steinem, C.; Janshoff, A., *Piezoelectric Sensors*. Springer-Verlag: Berlin-Heidelberg, 2007.
 19. Azzam, R. M. A.; Bashara, N. M., *Ellipsometry and polarized light*. Elsevier: Amsterdam, 1987.
 20. Tompkins, H. G., *A User's Guide to Ellipsometry*. Academic Press Inc.: Amsterdam, 1993.
 21. Lavallo, P.; Gergely, C.; Cuisinier, F. J. G.; Decher, G.; Schaaf, P.; Voegel, J. C.; Picart, C., Comparison of the structure of polyelectrolyte multilayer films exhibiting a linear and an exponential growth regime: An in situ Atomic Force Microscopy study. *Macromolecules* **2002**, 35, 4458-4465.
 22. Halthur, T. J.; Elofsson, U. M., Multilayers of charged polypeptides as studied by in situ Ellipsometry and Quartz Crystal Microbalance with Dissipation. *Langmuir* **2004**, 20, 1739-1745.
 23. Elzbieciak, M.; Kolasinska, M.; Warszynski, P., Characteristics of polyelectrolyte multilayers: The effect of polyion charge on thickness and wetting properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2008**, 321, 258-261.
 24. Zembala, M.; Adamczyk, Z.; Kolasinska, M.; Warszynski, P., Characterization of polyelectrolyte multilayers on mica and oxidized titanium by streaming potential and wetting angle measurements. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2007**, 302, 455-460.
 25. Schlenoff, J. B.; Dubas, S. T., Mechanism of polyelectrolyte multilayer growth: Charge overcompensation and distribution. *Macromolecules* **2001**, 34, (3), 592-598.
 26. De Feijter, J. A.; Benjamins, J.; Veer, F. A., Ellipsometry as a tool to study the adsorption behavior of synthetic and biopolymers at the air-water interface. *Biopolymers* **1978**, 17, 1759-1772.
 27. Ladam, G.; Schaad, P.; Voegel, J. C.; Schaaf, P.; Decher, G.; Cuisinier, F., In situ determination of the structural properties of initially deposited polyelectrolyte multilayers. *Langmuir* **2000**, 16, 1249-1255.
 28. Koralewski, M.; Bodek, K. H.; Marczewska, K., Optical Properties of Chitosan In Aqueous Solution. *Progress in Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives* **2006**, 11, 29-39.
 29. Gurdak, E.; Dupont-Gillain, C. C.; Booth, J.; Roberts, C. J.; Rouxhet, P. G., Resolution of the vertical and horizontal heterogeneity of adsorbed collagen layers by combination of QCM-D and AFM. *Langmuir* **2005**, 21, 10684-10692.
 30. Hook, F.; Rodahl, M.; Brzezinski, P.; Kasemo, B., Energy dissipation kinetics for protein and antibody; Antigen sdsorption under shear oscillation on a Quartz Crystal Microbalance. *Langmuir* **1998**, 14, 729-734.
 31. Larson, R. G., *The Structure and Rheology of Complex Fluids*. Oxford University Press: Oxford, 1999.

32. Bertrand, P.; Jonas, A.; Laschewsky, A.; Legras, R., Ultrathin polymer coatings by complexation of polyelectrolytes at interfaces: suitable materials, structure and properties *Macromolecular Rapid Communication* **2000**, 21, 319-348.
33. Raposo, M.; Pontes, R. S.; Mattoso, L. H. C.; Oliveira, O. N., Kinetics of adsorption of poly(o-methoxyaniline) self-assembled films *Macromolecules* **1997**, 30, 6095-6101.
34. Chiang, C.-Y.; Starov, V. M.; Hall, M. S.; Lloyd, D. R., Crystallization kinetics of polymer-solvent systems .2. Experimental verification of the model *Colloid Journal (Russian Academy of Sciences, English Translation)* **1997**, 59, 236-247.
35. Chiang, C.-Y.; Starov, V. M.; Lloyd, D. R., Crystallization kinetics of a polymer-solvent system. 1. Derivation of model-equations *Colloid Journal (Russian Academy of Sciences, English Translation)* **1995**, 57, 715-724.

RESUMEN, CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

El estudio del proceso de adsorción de monocapas y multicapas de polielectrolitos sobre superficies sólidas ha constituido el objetivo fundamental de la presente Tesis. Este estudio se ha realizado en tres direcciones diferentes que se resumen a continuación,

- Estudio de la cinética de adsorción de las capas. La cinética de adsorción de polímeros sobre superficies sólidas es un campo de estudio donde la bibliografía existente presentaba grandes incógnitas, dado el escaso número de resultados experimentales reportados, a pesar de la amplia variedad de estudios teóricos existente sobre los procesos de adsorción en diversas condiciones.
- Estudio de las interacciones implicadas en la adsorción. Los sistemas estudiados en la presente Tesis son sistemas en su mayoría cargados por lo que el entendimiento de la electrostática del problema es algo esencial para el entendimiento tanto de los procesos de adsorción como de las propiedades de estos sistemas. Sin embargo, como han mostrado los resultados experimentales presentados a lo largo de esta Tesis, las fenomenologías que se producen en la construcción de estos sistemas precisan de consideraciones adicionales más allá de los factores electrostáticos.
- Estudio de las propiedades de equilibrio de las capas depositadas. Entre las propiedades más interesantes de las películas se ha puesto especial hincapié en la

cantidad de material depositado (espesor de las películas), contenido en agua de las capas, propiedades mecánicas de las capas. Estas últimas son de esencial importancia de cara a las aplicaciones de estos sistemas, sin embargo, la literatura presenta resultados contradictorios sobre ellas.

Las tres direcciones presentadas han formado el núcleo central del estudio comprendido en esta Tesis, empleándose para ello un enfoque que ha precisado de la utilización de diversas técnicas experimentales de cara a tener una visión completa del comportamiento de los sistemas estudiados y en función de las tres direcciones anteriormente señaladas se han alcanzado básicamente dos grandes objetivos metodológicos durante el desarrollo de esta Tesis,

- Puesta en marcha la técnica de ensamblaje electrostática capa a capa, que se ha mostrado como una técnica de gran versatilidad y eficacia en la construcción de multicapas de polielectrolitos. Habiéndose podido emplear sobre cualquier tipo de superficies. En esta Tesis se han estudiado los ensamblajes principalmente sobre sustratos cargados planos, sin embargo se ha explorado la aplicabilidad de esta técnica de ensamblaje sobre interfases fluidas (interfase aire/agua, Capítulo 4) y partículas coloidales (medidas de potencial ζ de diversos sistemas).
- El segundo gran objetivo alcanzado ha sido la puesta en funcionamiento de dos técnicas para el estudio de los procesos de adsorción desde disolución (cinética de adsorción y propiedades de equilibrio), estas dos técnicas han sido la Microbalanza de Cuarzo Disipativa y la Elipsometría. Ambas técnicas son técnicas comerciales, sin embargo, a la hora de emplearlas sobre un determinado sistema se precisa adaptarlas a las condiciones experimentales específicas de dichos sistemas.

En lo referente a las conclusiones más relevantes de la presente Tesis se pueden hacer dos grandes bloques. El primer bloque consta del Capítulo 3, donde se estudia la adsorción de monocapas de polímeros sobre superficies sólidas, siendo el segundo bloque los Capítulos del 4 al 6 donde se analiza la construcción de multicapas por ensamblaje capa a capa. En algunos casos se puede considerar el estudio de la adsorción de monocapas como el punto de partida para el estudio de los apilamientos de polielectrolitos de carga opuesta en forma de multicapas. A continuación se pasarán a detallar las conclusiones más relevantes de la Tesis.

- Estudio de la adsorción de polímeros hidrofílicos sobre superficies modelo (Capítulo 3).

Cuando se analiza la cinética de adsorción de este tipo de sistemas se observa que para todos los sistemas estudiados la cinética es un proceso bimodal que se puede describir utilizando un formalismo tipo Avrami, donde el primer proceso se

encuentra relacionado con la adsorción rápida de las cadenas desde la disolución a la superficie. La segunda etapa es un proceso de reorganización del material adsorbido, que a su vez permite que se adsorba más cantidad de material en la capa; este segundo proceso se ha modelado por el segundo término del modelo de Avrami donde el exponente es igual a 1. Los resultados experimentales están en concordancia con los modelos teóricos propuestos en la literatura. A pesar de la existencia de un modelo para describir los procesos de adsorción que se puede considerar como independiente del sistema estudiado, los tiempos de las cinéticas de adsorción muestran dependencia tanto con el sistema estudiado como con las condiciones de adsorción.

En cuanto a la cantidad de material adsorbido se observa que depende tanto con la naturaleza del polímero adsorbido (densidad de carga, naturaleza química) como de las condiciones de ensamblaje de las capas (concentración de las disoluciones, fuerza iónica).

Las capas adsorbidas presentan un elevado valor de contenido de agua (obtenido por la combinación de los resultados de las medidas de elipsometría y D-QCM). En la mayoría de los casos se observan valores que se encuentran por encima del 50-60 %. La explicación a esto radica en que la adsorción de las capas es no homogénea en toda la superficie, formándose capas donde el polímero genera islas rodeadas del disolvente, lo que ha sido verificado mediante imágenes de Microscopía de Fuerza Atómica. La explicación a esta adsorción no homogénea se encuentra en la repulsión electrostática que se produce entre las cadenas de polímero que impone limitaciones a la distribución de las cadenas poliméricas sobre la superficie.

En lo referente a las propiedades mecánicas de las películas obtenidas de los resultados de D-QCM se ha observado en la mayor parte de los casos valores de $G' \sim G''$, lo que es típico de polímeros altamente plastificados por el efecto del agua asociada a las cadenas, estando esta fenomenología en concordancia con el elevado contenido de agua existente en las películas.

Cuando se analizan las fuerzas directoras de la adsorción, a priori sería de esperar que la interacción electrostática entre las cadenas de polielectrolitos y las superficies de carga opuesta fuera el principio esencial para la adsorción de las cadenas, sin embargo, en este tipo de sistemas aparecen otros factores que contribuyen a la adsorción, siendo el más destacado de los mismos el efecto de la entropía de liberación de los contraiones, la importancia de este factor está altamente relacionado con las condiciones de ensamblaje.

- Estudio de la adsorción de multicapas de polielectrolitos (Del Capítulo 4 al Capítulo 6). Las conclusiones presentadas para el caso de la adsorción de

monocapas tienen en la mayoría de los casos aplicabilidad en el estudio de la adsorción de multicapas, a continuación se presenta un resumen de las observaciones obtenidas para este tipo de sistemas.

En primer lugar cabe destacar que la construcción de multicapas de polielectrolitos se ha mostrado altamente dependiente de la naturaleza de los polímeros empleados y de las condiciones empleadas para el ensamblaje.

Al estudiar el crecimiento de las multicapas se encontró una gran dependencia con el sistema estudiado apareciendo principalmente dos tipos de relaciones entre el espesor y el número de capas que son lo que se conoce habitualmente como régimen de crecimiento lineal y régimen de crecimiento exponencial. En el caso de las multicapas de $(PDADMAC+PSS)_n$ aparecen ambos regímenes, estando el tránsito entre ambos tipos de crecimiento producido por el cambio de fuerza iónica en el medio empleado para el ensamblaje. Sin embargo, en el resto de sistemas estudiados sólo aparece uno de los regímenes, dándose para el caso de las multicapas de $(PAH+PSS)_n$ y $(PDMAEMA_a(x)+PSS)_n$ un crecimiento lineal para todas las condiciones estudiadas, mientras que en el caso de las multicapas tipo $PEI(PAA_{pH=x}+CHI_{pH=y})_n$ el crecimiento es exponencial con independencia de las condiciones utilizadas para el ensamblaje. La existencia de un crecimiento de tipo lineal es sencillo de explicar, sin embargo, el crecimiento exponencial requiere de una explicación más compleja, pudiéndose explicar este crecimiento por la existencia de dos factores, por un lado la propagación de la rugosidad superficial de la multicapa durante su crecimiento que incrementa el área accesible para la adsorción y por tanto la cantidad de material que se puede adsorber en las capas sucesiva. El segundo factor que contribuye a la aparición del crecimiento exponencial en la multicapa es la existencia de mecanismos de reorganización interna de las cadenas a lo largo de toda la estructura de la multicapa que se encuentran facilitados por la aparición de estructuras altamente hidratadas.

La cinética de adsorción de las capas, ha podido ser modelada para todos los sistemas estudiados por un camino análogo al observado para la adsorción de monocapas, existiendo cierta dependencia en la evolución de los tiempos de adsorción frente al número de capas con el tipo de crecimiento observado en las multicapas. Para el caso de las multicapas que presentan crecimiento lineal se ha encontrado que la cinética de adsorción es independiente del número de capas en ambos procesos; sin embargo, en el caso de la existencia de crecimiento exponencial se ha observado que el tiempo del proceso reorganizativo depende del número de capas, lo que está relacionado con la aparición de mecanismos de reorganización interna de las cadenas a lo largo de toda la estructura de la multicapa. Los resultados experimentales han evidenciado el hecho del que el

primer proceso de adsorción se encuentra correlacionado con la difusión de las cadenas hacia la superficie.

La fuerza directora para el ensamblaje de las multicapas de polielectrolitos es la inversión de cargas que se produce por la adsorción alternativa de cadenas de polímero de carga opuesta, sin embargo, a pesar de la existencia de dicha fenomenología, las multicapas son estructuras neutras por lo que se precisa de los mecanismo de compensación de carga, existiendo dos mecanismos diferentes: compensación intrínseca y compensación extrínseca. En el primer caso la compensación se produce por la interacción directa entre las capas adyacentes de carga opuesta, mientras que en el caso de la compensación extrínseca se precisa la presencia de contraiones para neutralizar la carga. Estando relacionados estos mecanismos de compensación con la importancia de la contribución entrópica debida a la liberación de contraiones a la disolución.

Las multicapas de polielectrolitos, al igual que las monocapas de polímero muestran un elevado contenido en agua, siendo dependiente del número de capas depositadas y de las condiciones de ensamblaje utilizadas. La fenomenología común observada para todos los sistemas estudiados es el hecho de la existencia de un elevado contenido de agua para bajo número de capas, apareciendo una densificación de la estructura de la multicapa que reduce el contenido de agua.

En lo referente a las propiedades mecánicas de las películas se han observado que los valores de G' y G'' están en el rango de los MPa, lo que entraría en concordancia con la formación de estructuras altamente plastificadas por acción del agua, estando en concordancia con los datos del contenido en agua calculados.

Los resultados obtenidos en la presente Tesis pretenden arrojar luz a algunos de los problemas básicos de la química-física de las multicapas de polielectrolitos, principalmente sobre la cinética de adsorción y las propiedades mecánicas, sirviendo estos resultados como punto de partida para extender el estudio de este tipo de sistemas a un amplio rango de materiales, así como de punto de partida del estudio de las posibles aplicaciones futuras de estos sistemas.

Junto a los sistemas estudiados a lo largo de la presente Tesis se han explorado otros sistemas que precisarán un estudio futuro en mayor profundidad. La introducción de nanoobjetos como pueden ser partículas coloidales (látex, oro, puntos cuánticos, microgeles, etc.), nanotubos de carbono u cualquier otro tipo de materiales (virus, células, etc.) que puedan formar parte de las multicapas presentan interés de cara a las posibles aplicaciones futuras. Dentro de estos sistemas se han obtenido algunos resultados preliminares de multicapas donde se introdujeron partículas coloidales de látex con un diámetro de 22 nm (Interfacial Dynamics, USA) o partículas coloidales de oro (sintetizadas

en el laboratorio usando la síntesis clásica del citrato). A continuación se muestran dichos resultados preliminares que muestran la posibilidad de ensamblar este tipo de sistemas mixtos entre polímero y partículas coloidales.

En primer lugar se trató de construir multicapas donde cada cierto número de capas se sustituía la capa de polianión de una multicapa tipo $(\text{PDADMAC}+\text{PSS})_n$ por una capa de látex, concretamente la capa sustituida era la correspondiente a los múltiplos de 8 capas. Los resultados experimentales mostrados en la Figura 7.1 muestran la posibilidad de construir las películas, ejerciendo la partículas de látex como espaciadores entre las capas de polielectrolitos, siendo la estructura global generada del tipo $[(\text{PDADMAC}+\text{PSS})_{3,5}\text{látex}]_n$. Lo sorprendente de los resultados experimentales es que el espesor observado para todas las capas donde se introducía el látex es el doble que el tamaño correspondiente a una partícula individual, lo que sugiere la formación de apilamientos donde cada una de las capas de látex está formada por dos partículas individuales, aunque este punto precisa de un estudio en mayor profundidad una primera explicación se podría encontrar en las correlaciones electrostáticas desarrolladas en el Capítulo 1 para la formación de multicapas.

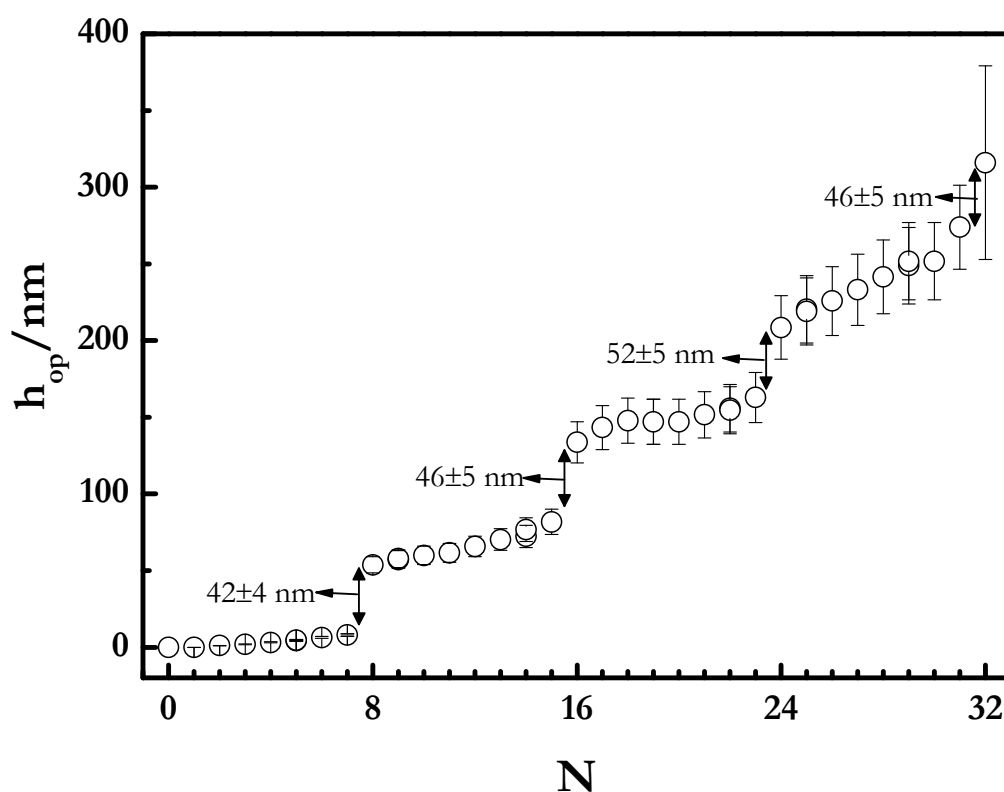


Figura 7.1 Crecimiento de una multicapa tipo $[(\text{PDADMAC}+\text{PSS})_{3,5}\text{látex}]_n$ construida empleando un concentración de NaCl de 100 mM.

La verificación experimental de la construcción de las películas con partículas de látex se obtiene de las imágenes de AFM que se muestran en la Figura 7.2, donde las partículas de látex inducen rugosidad en la multicapa.

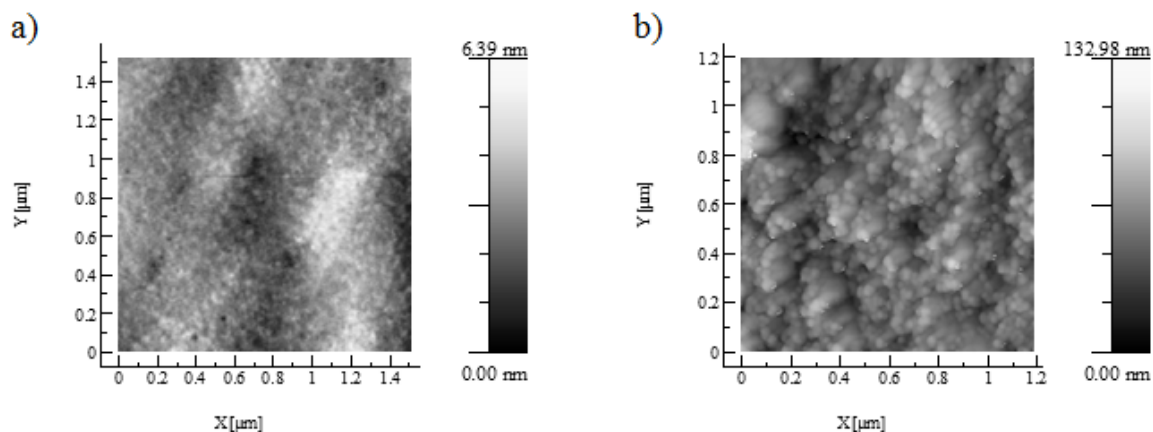


Figura 7.2 Imágenes de AFM obtenidas en modo Tapping ($1.2 \times 1.2 \mu\text{m}^2$). a) Multicapa tipo $(\text{PDADMAC}+\text{PSS})_{3.5}$. b) Multicapa tipo $[(\text{PDADMAC}+\text{PSS})_3(\text{látex})]$.

Otro sistemas explorado es el constituido por PDADMAC y partículas coloidales de oro con un diámetro de entorno a 13 nm, en estos casos debido al bajo recubrimiento experimentado en las capas de oro (ver Figura 7.3) no fue posible seguir el crecimiento por las técnicas habituales empleadas a lo largo del desarrollo de la Tesis, por lo que se empleo el seguimiento de la banda de plasmones del oro por espectroscopia UV-Visible, dicha banda se encuentra situada a una longitud de 532 nm para las partículas de oro estudiadas (en la zona de medida el PDADMAC no muestra adsorción). En la Figura 7.4 se muestra la evolución de la absorbancia de la banda de plasmones con el número de capas de oro depositadas en la multicapa.

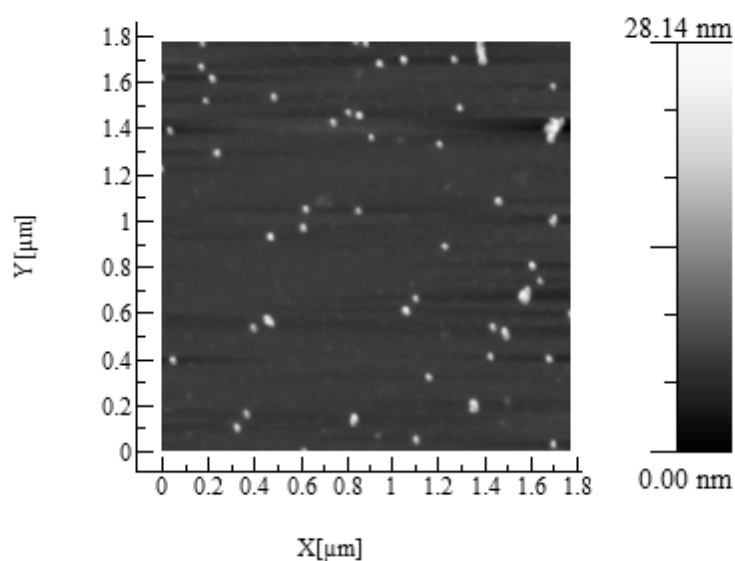


Figura 7.3 Imágenes de AFM obtenidas en modo Tapping ($1.8 \times 1.8 \mu\text{m}^2$) para un bicapa $(\text{PDADMAC}+\text{Au})$. Los resultados experimentales muestran el bajo recubrimiento alcanzado en la capa de partículas de oro.

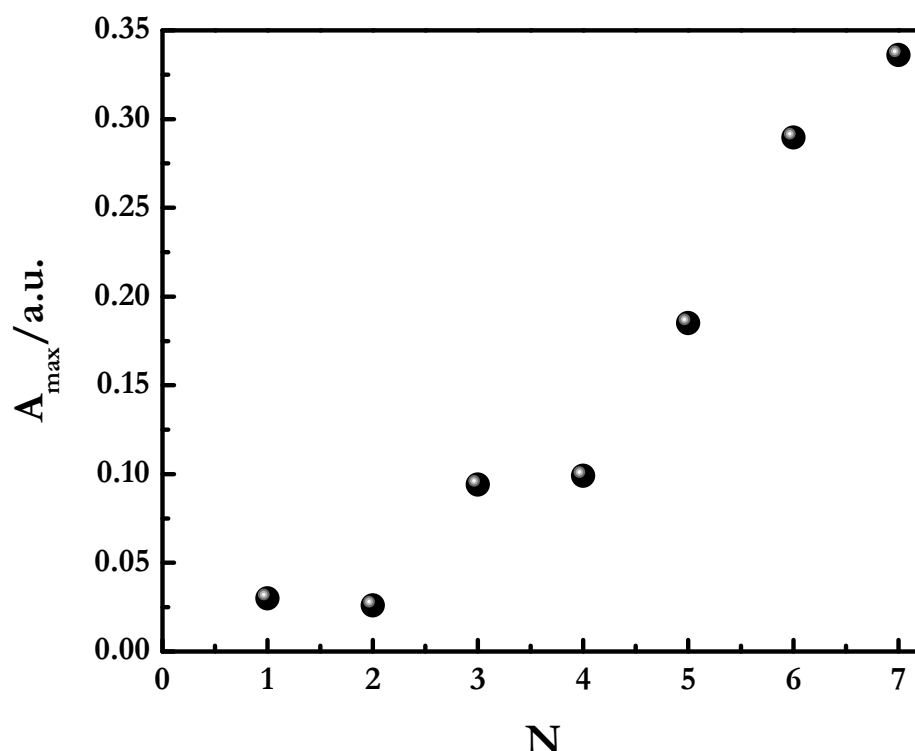


Figura 7.4 Evolución de la absorbancia correspondiente a la banda de plasmones del Au con el número de bicapas depositadas en una multicapa tipo (PDADMAC+Au)_n.

Los resultados previos obtenidos en los sistemas mostrados parecen ser un punto de partida prometedor para la construcción de sistemas mixtos donde las estructuras obtenidas no son simplemente constituidas por polielectrolitos, sino que se introducen otro tipo de materiales, pudiendo suponer un avance a la hora de construir materiales funcionales con aplicabilidad.

Otro campo en el que es de interés aplicar las multicapas obtenidas mediante ensamblaje capa a capa es en la fabricación de nano y microcápsulas, siendo un campo en auge en los últimos años, principalmente por sus posibles aplicaciones biomédicas en liberación controlada de fármacos.

Tanto la introducción de nanoobjetos en las multicapas como la construcción de cápsulas son dos líneas de exploración por donde en principio debe continuar el estudio de los sistemas abordados en la presente Tesis.